

Anomale Ausbildung
der Bereichsstrukturen
Ti-reicher Titanomagnetite
aufgrund
innerer Spannungen

Erwin Appel

Diss. München
1983



Anomale Ausbildung
der Bereichsstrukturen
Ti-reicher Titanomagnetite
aufgrund
innerer Spannungen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Fakultät für Geowissenschaften
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Erwin Appel
17. Oktober 1983

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. C. Soffel
 2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Angenheister
- Tag der mündlichen Prüfung: 16. Dezember 1983

Bezeichnungen und Einheiten

<u>Symbol</u>	<u>Bezeichnung</u>	<u>SI-Einheit</u>	<u>Uf⁺</u>	<u>cgs-Einheit</u>
H	Magnetfeld	Am ⁻¹	4 π /10 ³	Oe
M	Magnetisierung	Am ⁻¹	10 ⁻³	G
M _s	Sättigungsmagnetisierung	Am ⁻¹	10 ⁻³	G
M _{rs}	Sättigungsremanenz	Am ⁻¹	10 ⁻³	G
NRM	Natürliche remanente Magnetisierung	Am ⁻¹	10 ⁻³	G
TRM	Thermoremanente Magnetisierung	Am ⁻¹	10 ⁻³	G
χ	Gemessene Suszeptibilität	dimensionslos	1/4 π	dimensionslos
χ_i	Innere Suszeptibilität	dimensionslos	1/4 π	dimensionslos
N	Entmagnetisierungsfaktor	dimensionslos	4 π	dimensionslos
a ₀	Gitterkonstante	Å	1	Å
T	Temperatur	°C, K	1	°C, K
T _C	Curietemperatur	°C, K	1	°C, K
T _B	Blockungstemperatur	°C, K	1	°C, K
x	Ti-Gehalt	-	-	-
z	Oxidationsgrad	-	-	-
σ	Spannung	Pa = N/m ²	10 ⁻⁵	bar
σ_i	Innere Spannung	Pa = N/m ²	10 ⁻⁵	bar
K ₁ , K ₂	Kristallanisotropiekonstanten	J/m ³	10	erg/cm ³
λ_{100} , λ_{111} , λ_s	Magnetostruktionskonstanten	dimensionslos	1	dimensionslos
c _{ij}	Elastizitätskonstanten für den kubischen Fall	N/m ²	10	dyn/cm ²
K	Kompressionsmodul	N/m ²	10	dyn/cm ²
G	Schermodul	N/m ²	10	dyn/cm ²

<u>Symbol</u>	<u>Bezeichnung</u>	<u>SI-Einheit</u>	<u>Uf</u> ⁺	<u>cgs-Einheit</u>
μ	Poisson'sche Zahl der Querkontraktion	dimensions- los	1	dimensions- los
E_M	Magnetostatische Energie (pro Vol.)	J/m^3	10	erg/cm^3
E_K	Kristallanisotro- pieenergie (pro Vol.)	J/m^3	10	erg/cm^3
E_A	Austauschenergie (pro Vol.)	J/m^3	10	erg/cm^3
E_{σ}	Spannungsanisotro- pieenergie (pro Vol.)	J/m^3	10	erg/cm^3
E_W	Wandenergie (pro Vol.)	J/m^3	10	erg/cm^3
γ_W	Spezifische Wand- energie (pro Vol.)	J/m^2	10^3	erg/cm^2

+ Umrechnungsfaktor von SI- in cgs-Einheiten

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
2. Grundlagen der Domänentheorie.....	8
3. Titanomagnetite und ihre wesentlichen Materialeigenschaften.....	10
4. Herstellung der Proben.....	12
4.1 Synthese polykristalliner Proben.....	12
4.2 Herstellung kleiner isolierter Teilchen in unmagnetischer Matrix.....	12
4.3 Direkte Synthese von isolierten Titanomagnetiten durch Sintern.....	13
4.4 Glühen und Reduktion von Titanomagnetiten in Basalten.....	16
5. Mineralogische und magnetische Eigenschaften der Proben.....	19
6. Experimentelle Technik zur Sichtbarmachung der Bereichsstrukturen.....	21
6.1 Bitter-Methode.....	21
6.2 Präparation der Probenoberfläche: die Ionenpolitur.....	21
7. Theorien zum Pseudo-Einbereichs-Verhalten.....	24
8. Qualitative Beobachtungen der Bereichsstrukturen auf Titanomagnetit-Oberflächen.....	30
8.1 Synthetische polykristalline Proben.....	30
8.2 Natürliche Titanomagnetite in Basalten.....	35
9. Verhalten der Domänen in äusseren Magnetfeldern bei synthetischen Titanomagnetiten.....	38
9.1 Erzeugung äusserer Magnetfelder bei direkter Domänenbeobachtung.....	38
9.2 Qualitative Beobachtungen bei Zimmertemperatur.....	39
9.3 Hysteresemessungen (Flächenhysterese) an isolierten Teilchen.....	43
9.4 Thermoremanente Magnetisierung.....	47

10.	Untersuchung der Druckabhängigkeit von Bereichs-	
	strukturen synthetischer und natürlicher	
	Titanomagnetite.....	53
10.1	Theoretische Vorbetrachtungen.....	53
10.2	Versuchsaufbau.....	55
10.3	Frühere Untersuchungen.....	56
10.4	Experimentelle Ergebnisse.....	57
11.	Temperaturabhängigkeit der Anfangssuszeptibilität	
	(χ -T-Kurve).....	72
11.1	χ -T-Kurve und deren Beziehung zur Domänen-	
	struktur.....	72
11.2	Motivation und Versuchsaufbau zur Messung	
	der χ -T-Kurve in Abhängigkeit von der Korn-	
	grösse und einaxialen Druckspannungen.....	73
11.3	χ -T-Kurven in Abhängigkeit von der	
	Teilchengrösse.....	76
11.4	χ -T-Kurven unter äusseren einaxialen	
	Druckspannungen.....	82
11.5	χ -T-Kurven und Domänenstruktur - Wodurch	
	wird χ_i bestimmt?.....	86
12.	Ursachen der inneren Spannungen.....	91
12.1	Kristallisationsdruck.....	91
12.2	Tieftemperatur-Oxidation und Hauptman-	
	-Oxidation.....	91
12.3	Variationen im Kationengehalt.....	93
12.4	Magnetoelastische Energie.....	93
12.5	Versetzungen.....	95
13.	Modell der Domänenstrukturen Ti-reicher Titano-	
	magnetite und die Beziehung zur Stabilität einer	
	TRM in PSD-Teilchen.....	96
14.	Zusammenfassung.....	106
	Anhang.....	108
	Literaturverzeichnis.....	110
	Danksagung.....	117
	Lebenslauf.....	118

1. Einleitung

Zahlreiche paläomagnetische Messungen der natürlichen Remanenz (NRM) von Gesteinen haben ein anerkanntes Bild der Kontinentalverschiebungen geschaffen. Die NRM ist in den meisten Fällen eine thermoremanente Magnetisierung (TRM), die beim Abkühlen der Magmatite durch das Erdmagnetfeld induziert und unterhalb der Blockungstemperatur stabilisiert wird. Die Entstehung und die Stabilität der TRM in Einbereichsteilchen (SD) kann mit dem Modell von Néel (1949) theoretisch befriedigend erklärt werden. Das Korngrößenintervall, innerhalb dessen die ferrimagnetischen Teilchen im SD-Zustand vertreten sind, ist jedoch sehr schmal und beträgt bei kugelförmigen Teilchen von Magnetit Fe_3O_4 etwa 0.06μ bis 0.076μ und für $\text{Fe}_{2.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_4$ (TM60) - der typischen Zusammensetzung von ferrimagnetischen Mineralien in Ozeanbasalten - 0.08μ bis 0.3μ (Butler und Banerjee, 1975). Die SD-Teilchen stellen somit nur einen verschwindend geringen Volumenanteil der gesamten ferrimagnetischen Erzkomponente in Basalten dar, wodurch die Bedeutung der grösseren Mehrbereichsteilchen (MD) wächst. Für den Fall der MD-TRM existiert jedoch bislang keine zufriedenstellende Theorie. Die Intensität der Schwachfeld-TRM (Abb.1.1) von MD-Teilchen nimmt mit steigender Korngrösse d ab, der Grad der Abhängigkeit beträgt etwa d^{-1} (bei Day, 1977, $d^{-0.4}$ bis $d^{-0.9}$). Man findet ein Korngrössenspektrum von MD-Teilchen im Anschluß an das SD-Intervall mit vergleichbar hoher Stabilität eines Teils der TRM gegenüber Wechselfeldentmagnetisierung (bis etwa $100 \text{ kAm}^{-1} \approx 1.25 \text{ kOe}$). Solche Teilchen besitzen sowohl SD- wie auch MD-Charakter und werden in der Literatur allgemein als Pseudo-Einbereichsteilchen (PSD) bezeichnet. Die Obergrenze (Übergang zu "echten" MD-Teilchen) des PSD-Korngrössenspektrums wird von Day (1977) für Magnetit mit 10μ bis 20μ und für Ti-reiche Titanomagnetite mit 30μ - 40μ angegeben, jedoch ist sehr fraglich, ob eine Obergrenze überhaupt gezogen werden kann.

Über die Ursachen und Mechanismen des PSD-Verhaltens existieren verschiedene Modelle, die aber alle in mehr oder weniger starkem Konflikt mit den experimentellen Ergebnissen stehen. Merrill (1981) schrieb darüber in der Zusammenfassung seiner Arbeit über die Theorie der TRM: "The main conclusion of this paper is that our



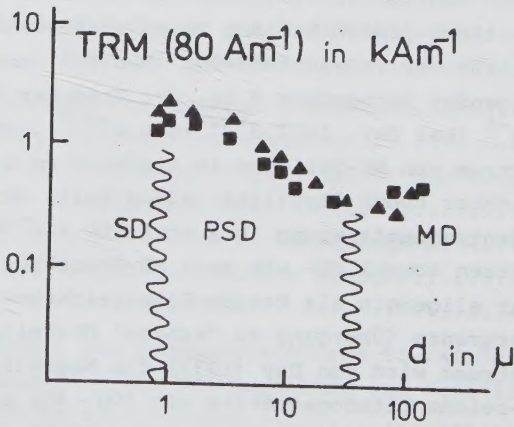
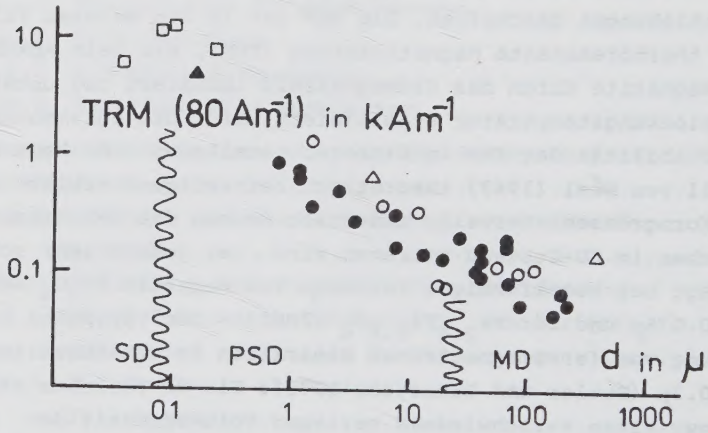


Abb.1.1 Korngrößenabhängigkeit der Intensität der Schwachfeld-TRM (erzeugt in $H = 80 \text{ A/m} \approx 1 \text{ Oe}$) für Magnetit (oben) und Titanomagnetit (unten) nach verschiedenen Autoren.
 ■ Dunlop (1973) - ▲ Roquet (1954) - ○ Parry (1965) - ● Rahman et al (1973) - ▲ $x = 0.4$, ■ $x = 0.8$ Day (1977).

understanding of remanence in small nonuniformly magnetized particles is poorer than previously thought. In particular, all previous TRM theories for nonuniformly magnetized grains appear inadequate." Und weiter führt er aus: "It is clearly trite and a truism to end a paper by saying that more work needs to be done." Dem letzten Satz Merrills entspringt von selbst die Motivation für die vorliegende Arbeit. Da die theoretischen Modelle und makroskopischen Messungen bisher nicht in Einklang gebracht werden können, ist es mehr als gerechtfertigt, direkte Beobachtungen der magnetischen Bereichsstrukturen - und seien sie "nur" qualitativer Natur - vorzunehmen.

Von größter Bedeutung für den Paläomagnetismus sind dabei die Ti-reichen Titanomagnetite um TM60. Auf diese und ähnliche Zusammensetzungen konzentriert sich die vorliegende Arbeit. Die Stellung der Titanomagnetite im ternären System $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ und die wichtigsten Materialeigenschaften sind in Kap. 3 dargestellt.

Domänenbeobachtungen an Titanomagnetit-Erzen wurden meines Wissens bisher lediglich von Soffel (1968, 1968b, 1970, 1971, 1977) sowie Halgedahl und Fuller (1980) durchgeführt. Synthetische Titanomagnetite untersuchten Appel (1980), Soffel und Appel (1982) und Soffel et al. (1982).

Der Vorteil synthetischer Proben liegt in der genauen Kenntnis der mineralogischen Zusammensetzung, ihrer Homogenität und Stöchiometrie. Alle diese Voraussetzungen sind in natürlichen Titanomagnetiten nicht erfüllt. Die Herstellung der synthetischen Proben wird in Kap. 4 beschrieben, eine Aufstellung der Zusammensetzung, der Sinterbedingungen und der gemessenen Eigenschaften zu Analysezwecken findet man in Kap. 5.

Die Synthese kompakter polykristalliner Titanomagnetite durch Sintern ist verhältnismässig unproblematisch (Kap. 4.1). Für rein qualitative Untersuchungen reicht dieses Material auch jederzeit aus, jedoch stört bei quantitativen Messungen die unkontrollierbare magnetostatische Wechselwirkung zwischen den dicht gepackten Kristalliten. Um hierfür bessere Ausgangsbedingungen zu schaffen, wurde versucht, isolierte Teilchen in unmagnetischer Matrix herzustellen. Versuche und Resultate in dieser Richtung sind in Kap. 4.2 - 4.4 beschrieben.

Die Domänenbeobachtungen wurden mit der bewährten Bittermethode durchgeführt. Die Grundlagen dieser Methode werden in Kap.6.1 nur kurz dargestellt, auf weiterführende Literatur wird jedoch hingewiesen. Die Sichtbarmachung der Bereichsstrukturen erfordert eine spezielle Präparation der Probenoberfläche durch Ionenpolitur. Die Grundzüge dieses Verfahrens können in Kap. 6.2 nachgelesen werden.

Die bisher existierenden Theorien über die magnetische Mikrostruktur der PSD-Teilchen (Kap. 7) gehen von einer Ausnahme abgesehen von einem klassischen Domänenmodell (Kap. 2 und Abb.8.1) aus, das heißt, der Kristallanisotropie wird die bestimmende Rolle für die Festlegung der Richtung der spontanen Magnetisierung zugesprochen. Die Bereichsstrukturen bilden sich als Konsequenz der Minimalisierung der gesamten freien Energie aus. Magnetisierungsprozesse erfolgen in der Regel durch Wandverschiebungen. Zwei der Theorien erklären die stabilen Anteile der remanenten Magnetisierung mit Blockungen der Wandposition. Teilweise wird aber auch eine Überprägung der klassischen MD-Struktur mit isolierten SD-Momenten angenommen, eine andere Vorstellung sieht die SD-Momente der Domänenwände als Ursache stabiler Remanenzen. Eine weitere Theorie führt die Wandkeimbildung als Quelle hoher Koerzitivkräfte an und nur eine - sehr umstrittene - Vorstellung weicht vom klassischen Domänenmodell ab. Nach dieser zuletzt genannten Theorie sollten Ti-reiche Titanomagnetite unabhängig von der Teilchengröße kein MD-Verhalten zeigen, sich vielmehr im SD-Zustand befinden, eventuell kombiniert mit superparamagnetischem Charakter.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit führen zu einer neuen Modellvorstellung der Domänenstruktur Ti-reicher Titanomagnetite, die vermutlich aber auch in abgeschwächtem Maß für Magnetit zutrifft. Das Modell wird in Kap. 13 dargestellt und diskutiert. Es beinhaltet als Kernpunkt die magnetische Aufspaltung eines PSD-Teilchens in Subvolumina, das heißt, es wird keine einheitliche Bereichsstruktur über den gesamten Kristalliten ausgebildet. Die Subvolumina befinden sich je nach ihrer Größe im SD-Zustand (SD-Cluster) oder entwickeln eine interne Domänenstruktur (Domänen-Cluster), Zwischenzonen mit starker Variation der Richtung der Spinnomente (keine Domänenwände) werden als Spin-

-Cluster bezeichnet. Der Übergang zwischen SD- und Spin-Cluster ist fließend. Magnetisierungsvorgänge erfolgen entsprechend dem Modell sowohl durch Drehprozesse als auch durch Wandverschiebungen. Beiträge zur stabilen TRM werden jedoch nur durch die SD-Momente der SD- und Spin-Cluster sowie der Domänenwände erwartet, nicht aber durch Blockungen der Wandpositionen. Mit diesem Modell kann das PSD-Verhalten durch eine Reduktion auf Drehprozesse - analog zu den Einbereichsteilchen - erklärt werden.

Auslöser für die Aufteilung in Subvolumina sind innere Spannungen, die durch Kristallisationsdruck, Tieftemperatur-Oxidation, Variation im Kationengehalt, magnetoelastische Spannungen und Spannungszonen von Versetzungen hervorgerufen werden können. Die inneren Spannungen werden in Kap. 12 nach ihren Ursachen differenziert und betragsmäßig abgeschätzt. Aus ihrer Herkunft resultiert die sehr wichtige Folgerung, daß die inneren Spannungen in Betrag und Richtung ausserordentlich inhomogen sind, und deshalb ein ebenfalls stark inhomogenes Anisotropiefeld in den Kristalliten hervorrufen. Dadurch variiert die Vorzugsrichtung der spontanen Magnetisierung entsprechend dem lokal herrschenden Spannungszustand.

Einen ersten und sehr gewichtigen experimentellen Hinweis auf die dominierende Rolle von inneren Spannungen in Titanomagnetiten geben die qualitativen Domänenbeobachtungen. In Kap. 8 sind diese detailliert beschrieben. Zwischen Ti-reichen und Ti-armen Proben treten deutliche Unterschiede auf. Erstere zeigen in der Regel eine anomale Ausbildung der Bereichsstrukturen, die durch eine verschwindend kleine Kristallanisotropie gekennzeichnet sind, wobei häufig spannungsinduzierte Strukturen auftreten. Innerhalb eines Kristallits kann die im Modell beschriebene Aufteilung in Subvolumina durch die Beobachtung von stark wechselnden Orientierungen der Vorzugsrichtungen und lokalen Spannungsstrukturen nachgewiesen werden. Bei natürlichen Titanomagnetiten ist dieser Effekt weitaus stärker als bei synthetischen Proben.

Die in Kap. 10.4 dargestellten Domänenbeobachtungen unter einaxialen Druckspannungen σ_a geben eine Vorstellung von der beträchtlichen Streuung der inneren Spannungen σ_i und deren Größenordnung. Druckspannungen von weniger als 10^7 Pa (100 bar) führen bei Ti-reichen synthetischen Proben zu einer weitgehenden

Homogenisierung der Bereichsstrukturen, was bedeutet, daß $\sigma_i < \sigma_a$ ist. Die Spannungsempfindlichkeit erweist sich als ausserordentlich hoch. Bei natürlichen Titanomagnetiten erfordert die Homogenisierung weit höhere Drucke. Die höheren inneren Spannungen lassen sich aufgrund ihrer Herkunft (Kap. 12) verstehen.

Ebenfalls in Kap. 10.4 wird die Art der Reaktion der Domänen auf äussere Druckspannungen geprüft. Es zeigt sich für Ti-reiche Proben keinerlei Einfluß der Kristallanisotropie, allein die Spannung σ_a kontrolliert die Vorzugsrichtung der Magnetisierung.

Theoretische Abschätzungen der Spannungsanisotropieenergie E_g und der Kristallanisotropieenergie E_K bei 290 K werden in Kap. 10.1 angestellt. Sie belegen die experimentell beobachtete hohe Spannungsempfindlichkeit für Titanomagnetite um TM60. Bereits bei Spannungen von weniger als 10^7 Pa (100 bar) wird $E_g > E_K$.

In Kap. 11 wird auf makroskopische Messungen der Temperaturabhängigkeit der Anfangssuszeptibilität χ -T eingegangen.

Radhakrishnamurthy et al. (1980, 1981, 1982) folgerten aus dem Verlauf der χ -T-Kurven, daß in Ti-reichen Titanomagnetiten kein MD-Verhalten existiert (Kap. 11.1). Ein solcher Schluß kann aber sicherlich nicht gezogen werden, da der Temperaturverlauf von χ für Ti-reiche Proben allein durch den sehr starken Anstieg von K_1 (Kristallanisotropiekonstante) und/oder λ_s (Magnetostriktionskonstante) bei tiefen Temperaturen zu erklären ist. Drehprozesse und Wandverschiebungen sind nach den jeweiligen Beziehungen für χ (M_s, K_1, λ_s) kaum zu trennen. Unterschieden werden kann jedoch zwischen der Kontrolle von χ durch K_1 oder λ_s . In Kap. 11.3 sind gemessene χ -T-Kurven für verschiedene Korngrößenfraktionen dargestellt, in Kap. 11.4 werden Versuche zur Druckabhängigkeit (einaxiale Druckspannungen) der χ -T-Kurve beschrieben. Eine Analyse der gemessenen Kurven wird in Kap. 11.5 durchgeführt. Aus dem Vergleich theoretisch berechneter Kurven mit gemessenen folgt für TM60 die Kontrolle von χ durch innere Spannungen.

In Kap. 9 sind eine Reihe von Magnetisierungsprozessen bei direkter Domänenbeobachtung mit teilweise quantitativen Aussagen beschrieben. Hier zeigt sich insbesondere die hohe Wandbeweglichkeit von Domänenwänden klassischer Bereichsstrukturen, Koerzitivkräfte von mehr als etwa 1 kAm^{-1} (12.5 Oe) scheinen ohne innere

Spannungen überhaupt nicht aufzutreten. Ferner sind Hinweise auf gleichzeitigen Ablauf von Drehprozessen und Wandverschiebungen zu finden.

2. Grundlagen der Domänen-theorie

Dieses Kapitel soll in kurzer Form abgehandelt werden. Zum weiteren Studium der umfassenden theoretischen Grundlagen sei auf die Lehrbücher von Kneller (1962), Döring (1966) und Brown (1963) verwiesen.

Domänen oder Weiß'sche Bezirke sind Volumenbereiche in einem ferro(i)magnetischen Material mit paralleler (oder antiparalleler) Orientierung der atomaren Spinmomente aufgrund deren Austauschwechselwirkung (Austauschenergie E_A). Eine Domänenstruktur stellt sich ein, wenn die freie Energie bei homogener Magnetisierung (magnetostatische Energie E_M) grösser ist als bei Existenz von Weiß'schen Bezirken mit antiparallelen magnetischen Momenten.

Die Richtung der spontanen Magnetisierung der atomaren Momente ist im Normalfall durch die Kristallanisotropie vorgegeben. Jede Abweichung der Magnetisierungsrichtung von dieser Vorzugsrichtung erfordert einen zusätzlichen Energieaufwand von

$$(1) \quad E_K = K_1 \cdot f(\alpha_1)$$

K_1 ist dabei die Kristallanisotropiekonstante und $f(\alpha_1)$ eine Winkelfunktion. Für $K_1 > 0$ sind die $[100]$ -Richtungen die Vorzugsrichtungen der Magnetisierung, bei $K_1 < 0$ sind es die $[111]$ -Richtungen.

Der Übergang zwischen benachbarten Weiß'schen Bezirken erfolgt innerhalb einer Domänenwand (meist eine sogenannte Blochwand), wobei eine sukzessive Spinrotation stattfindet. Die Wandenergie E_W zum Aufbau einer solchen Domänenwand setzt sich zusammen aus Austauschenergie und Kristallanisotropieenergie. Die Dicke einer Wand liegt gewöhnlich zwischen 100nm und 200nm.

Aufgrund der Magnetostriktion existiert durch die spontane Gitterverzerrung ein weiterer Energieanteil, die magnetoelastische Energie $E_{\sigma_{el}}$. Bei Anwesenheit äusserer oder innerer Spannungen muß ferner die Spannungsenergie E_{σ} berücksichtigt werden.

Die Ausbildung der Domänenstruktur erfolgt nach der minimalen freien Gesamtenergie, die sich in äusserst komplizierter Form

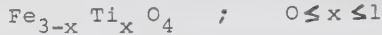
zusammensetzt aus

$$(2) \quad E_M + E_W + E_A + E_{\sigma} + E_{\sigma_{el}}$$

und nur für sehr vereinfachte Spezialfälle berechnet werden kann.

3. Titanomagnetite und ihre wesentlichen Materialeigenschaften

Die Titanomagnetite können dargestellt werden durch die Formel



Im ternären System $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ (Abb.3.1) findet man sie als Mischkristallreihe zwischen den Endgliedern Magnetit Fe_3O_4 und Ulvöspinell Fe_2TiO_4 . Sie kristallisieren in einem kubisch flächenzentrierten Spinellgitter. Sind alle möglichen Kationenplätze besetzt, so spricht man von einem stöchiometrischen Titanomagnetit. Bei der Tieftemperatur-Oxidation bilden sich Leerstellen im Gitter, es entsteht ein Titanomaghemit.

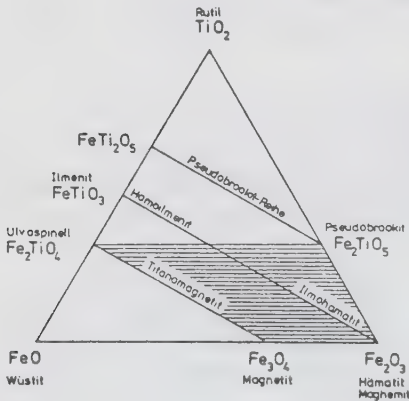


Abb.3.1 Das ternäre System $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ mit den wichtigsten Mineralien und Mischkristallreihen. Das schraffierte Viereck stellt das Feld der Titanomaghemite dar.

(Aus Bleil, 1973)

In den natürlichen Titanomagnetiten findet man neben Fe und Ti auch Al, Mg, Mn, V und Si im Spinellgitter eingebaut. Die typische Zusammensetzung in ozeanischen Tholeiiten wurde durch Mittelung von 39 Mikrosondenanalysen (Petersen et al., 1979, mündliche Mitteilung) bestimmt. Bei Extrapolation auf den Oxidationsgrad null und Vernachlässigung von Mn, V und Si erhält man als Ergebnis (Appel und Moll, 1980):



In den Abb.3.2 und 3.3 sind die wichtigen Materialkonstanten T_C (Curietemperatur), a_0 (Gitterkonstante) und σ_s (spezifische Sättigungsmagnetisierung) aufgetragen.

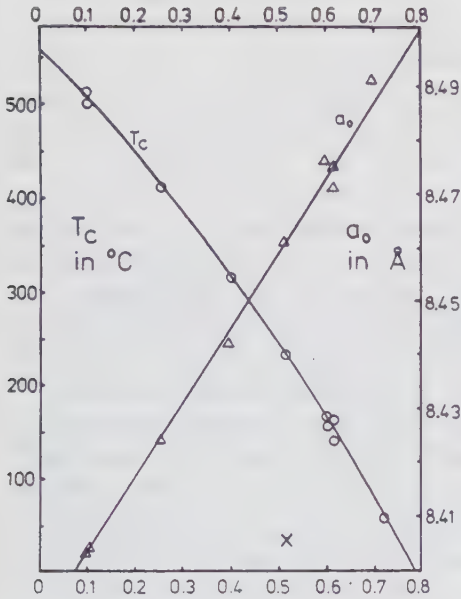


Abb.3.2 Curietemperatur T_C und Gitterkonstante a_0 der Titanomagnetite in Abhängigkeit vom Titan-gehalt x (Appel und Moll, 1980). Die Ausgleichs-kurve für $T_C(x)$ wurde als quadratische Näherung, für a_0 als lineare Näherung gerechnet.

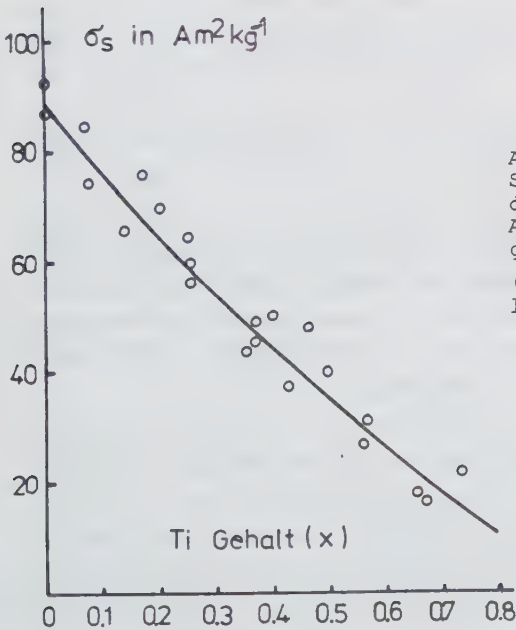


Abb.3.3 Spezifische Sättigungsmagnetisierung der Titanomagnetite in Abhängigkeit vom Titan-gehalt x bei 290 K.

(Nach Akimoto et al., 1957)

4. Herstellung der Proben

4.1 Synthese polykristalliner Proben

Die Synthese kompakter, polykristalliner Titanomagnetite ist weitgehend ein Routineverfahren und bereitete keine wesentlichen Schwierigkeiten.

Fe, Ti, Al und Mg werden als Oxide entsprechend der gewünschten Zusammensetzung der Endprodukte abgewogen, gemischt und zu Zylindern gepreßt. Beim anschliessenden Sintern bildet sich aus dem Gemisch die Spinellstruktur. Unter Sintern versteht man Festkörperreaktionen durch Diffusion, die unterhalb der Schmelzpunkts-Temperaturen der beteiligten Phasen ablaufen. Die Sintertemperatur betrug in allen Fällen 1300°C , der erforderliche Sauerstoffpartialdruck konnte durch ein definiertes Mischungsverhältnis von CO_2 - und H_2 -Gas eingestellt werden (Mischgas-Methode: Darken und Gurry, 1945). Eine genaue Beschreibung der Spinell-Synthese findet man bei Bleil (1973) und Appel und Moll (1980).

Diese Art von polykristallinen Proben bildeten die Grundlage für diese Arbeit, die meisten Untersuchungen wurden an ihnen durchgeführt.

4.2 Herstellung kleiner isolierter Teilchen in unmagnetischer Matrix

Die Kristallite im gesinterten, polykristallinen Material sind in der Regel sehr groß (20μ bis 200μ). Ferner existiert eine starke magnetostatische Wechselwirkung aufgrund der dichten Packung. Für gesteinsmagnetische Untersuchungen interessieren jedoch insbesondere kleine isolierte Teilchen mit einem Durchmesser von weniger als einigen Zehner μ .

Eine einfache Methode zur Herstellung isolierter Teilchen in einer unmagnetischen Matrix besteht in der mechanischen Zerkleinerung des polykristallinen Materials. Grössere Partikel konnten durch ein 45μ -Sieb ausgesondert werden. Das verbleibende Pulver mit Korngrössen zwischen etwa 1μ und 45μ wurde in Konzentrationen von weniger als 10% in eine unmagnetische Sub-

stanz eingebettet. Um die kleinen Teilchen festhalten zu können, muß ein sehr feinkörniges Einbettungsmittel gewählt werden. Ausserdem darf beim Einbetten die Temperatur 150°C nicht überschreiten, wenn eine Veränderung der Titanomagnetite durch Oxidation ausgeschlossen werden soll. Diese Kriterien beschränkten die Auswahl auf organische Substanzen als Einbettungsmittel. Eine Reihe von Materialien wurden getestet, von denen sich die Kaltpolymerisate (ACRYFIX, NOVADUR, SR IVOCRON PE) als die geeignetsten erwiesen.

Die beschriebene Präparationsmethode kann jedoch aus folgenden Gründen nicht vollständig befriedigen:

- Beim mechanischen Zerkleinern entstehen innere Spannungen, welche die Domänenstrukturen maßgeblich beeinflussen. Durch Tempern bei $500 - 600^{\circ}\text{C}$ in CO_2 (zur Verhinderung einer Oxidation) konnte eine geringfügige Verbesserung erzielt werden.
- Die Teilchen brechen in für natürliche Titanomagnetite untypischen eckigen Formen, welche den Einfluß der Formanisotropie erhöhen.
- Das organische Einbettungsmittel ist weicher als die Titanomagnetite und wird deshalb während der Ionenpolitur (siehe Kap. 6.2) sehr viel schneller abgetragen. Teilchen mit Durchmesser von weniger als 10μ brechen dadurch aus der Matrix heraus und gehen für die Untersuchungen verloren. Um dies zu verhindern, muß die Polierdauer möglichst kurz gehalten werden. Damit würde die regellos gespannte Oberflächenschicht (siehe Kap. 6.2) jedoch nur unvollständig abgetragen.

Trotz all dieser Einschränkungen konnte eine Reihe von Versuchen an den auf diese Weise präparierten Proben erfolgreich durchgeführt werden.

4.3 Direkte Synthese von isolierten Titanomagnetiten durch Sintern

Auf diesem Weg sollten die Nachteile der in Kap. 4.2 beschriebenen Methode eliminiert werden. In der Abb.4.1 sind die Phasenbeziehungen und Sauerstoff-Fugazitäten im ternären System ge-

zeigt. Sintert man eine bestimmte Mischung von Fe_2O_3 und TiO_2 in einer Gasatmosphäre, deren Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} nicht im Gleichgewicht mit dem Fe/Ti-Verhältnis steht und bietet man dem System dabei zuviel Sauerstoff an, so wird man anstelle eines homogenen Titanomagnetits

Titanomagnetit + Hämoilmenit (Oxidation)

erwarten. Wählt man p_{O_2} zu klein, dann sollte

Titanomagnetit + Wüstit (Reduktion)

entstehen. Im ersten Fall wird der Ti-Anteil des Spinells kleiner als im eingewogenen Oxidgemisch sein, im zweiten Fall dagegen grösser. In Abb. 4.2 sind die M_s -T-Kurven zweier Testproben gezeigt. Die bei der Reduktion entstandene Titanomagnetit-Phase wird beim Aufheizen zerstört, im Fall A bereits bei so geringen Temperaturen, daß eine Bestimmung der Curietemperatur nicht mehr genau möglich ist. Im Erzmikroskop sind eine magnetische und eine unmagnetische Phase zu unterscheiden, allerdings derart ineinander verzahnt, daß nicht von isolierten Teilchen gesprochen werden kann.

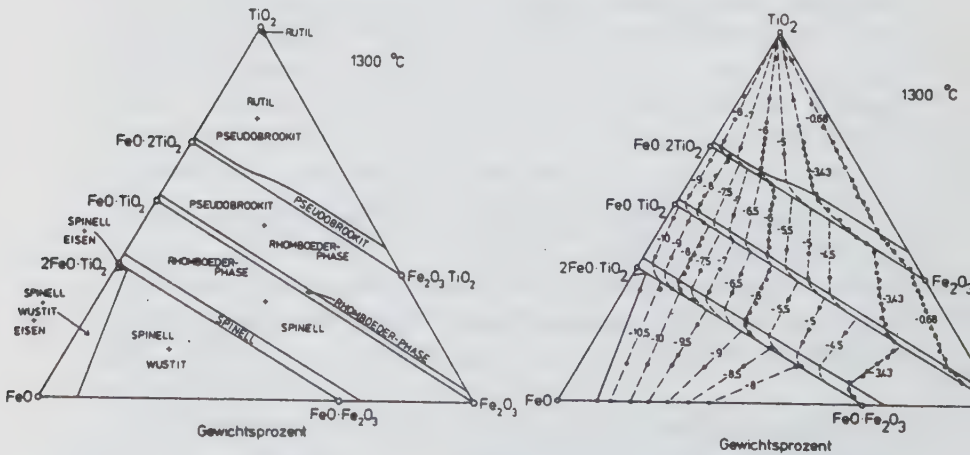


Abb.4.1 Phasendiagramme im ternären System $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ bei $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Die Abbildung links zeigt die Phasenbeziehungen und Phasengrenzen, rechts sind die Isobaren des Sauerstoffpartialdrucks in atm von $\log p_{\text{O}_2}$ als gebrochene Linien gezeichnet.

(Nach Taylor, 1961)

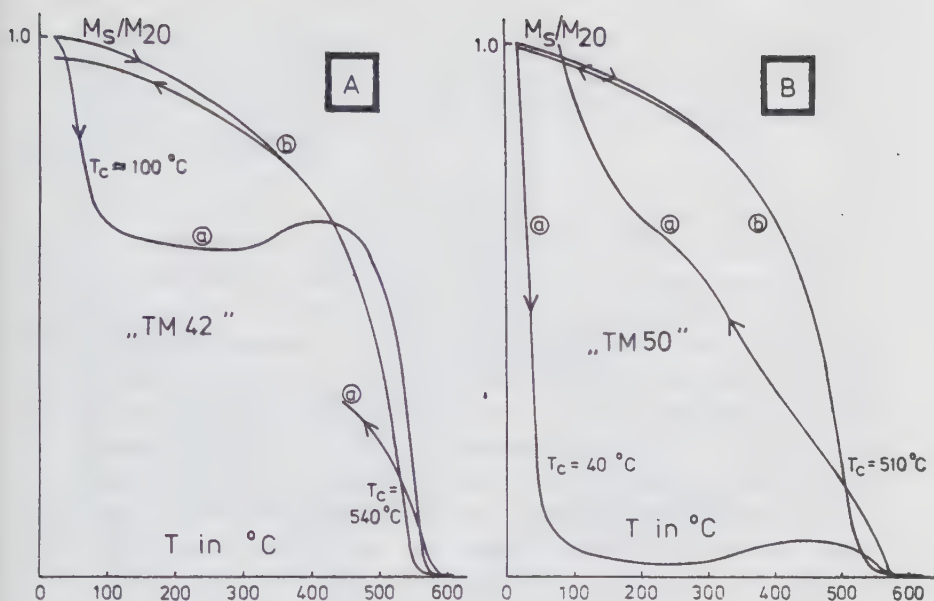


Abb.4.2 M_s -T-Kurven zweier bei reduzierender (a) bzw. oxidierenden (b) Gasatmosphäre gesinterter $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ -Gemische.
A: Fe/Ti entsprechend TM42. B: Fe/Ti entsprechend TM50.
Sinterbedingungen bei "a": $T = 1300^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 10^{-10}\text{atm}$, Sinterzeit 4h.
Sinterbedingungen bei "b": $T = 1300^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 10^{-3.43}\text{atm}$, 6h.
 M_s ist auf $M(T=20^\circ\text{C})$ normiert.
Die Curietemperaturen wurden aus den M_s^2 -T-Kurven ermittelt.

Generell traten bei fortschreitender Abnahme von p_{O_2} folgende Veränderungen auf:

- p_{O_2} etwas zu niedrig (z.B. $\log p_{\text{O}_2} = -8.5\text{atm}$ für $x = 0.42$):
Wüstit-Ausscheidungen in den Zwickeln zwischen den Titanomagnetit-Kristalliten.
- p_{O_2} deutlich zu niedrig (z.B. $\log p_{\text{O}_2} = -10.0\text{atm}$ für $x = 0.42$):
Titanomagnetit und Wüstit ineinander verzahnt.
- p_{O_2} viel zu niedrig (z.B. $\log p_{\text{O}_2} = -11.0\text{atm}$ für $x = 0.42$): Mehr
als zwei Phasen sind zu beobachten.

Die bei Sauerstoff-Überangebot entstandene Titanomagnetitphase ist beim Aufheizen stabil. Im Anschliff sind zwei Phasen mit

einer Minorität von isolierten magnetischen Partikel zu beobachten. Es muß aber davon ausgegangen werden, daß die Titanomagnetite sehr stark oxidiert sind (Hochtemperatur-Oxidation nach Hauptman, 1974). Der Versuch, die Stöchiometrie durch Reduktion bei 1000 °C (vergleiche Kap. 4.4) nachträglich herzustellen, scheiterte; es bildete sich kein homogener Titanomagnetit mehr.

Während im Fall der Reduktion (Titanomagnetit + Wüstit) Titanomagnetite mit hohem Titangehalt entstehen, werden bei der Oxidation (Titanomagnetit + Hämoilmenit) Ti-arme Titanomagnetite gebildet. In Basalten sind - wie bereits gesagt - Ti-reiche Vertreter typisch. Deshalb und wegen der Nicht-Stöchiometrie der bei der Oxidation entstandenen Spinelle ist der Weg der direkten Synthese isolierter Teilchen im Phasengleichgewicht Titanomagnetit + Wüstit zu suchen. Trotz der fehlgeschlagenen Versuche scheint ein Erfolg nicht ausgeschlossen. Die Methode verlangt jedoch umfangreiche Testversuche bei hohem zeitlichen Aufwand und beträchtlicher Gefahr des Scheiterns. Dies würde den Rahmen dieser Arbeit zweifellos sprengen.

4.4 Glühen und Reduktion von Titanomagnetiten in Basalten

Die Abb.4.3 zeigt M_s -T-Kurven von Basaltproben mit unentmischten Titanomagnetiten. Dabei wird die unbehandelte Probe (a) mit dem bei 1000 °C in reduzierender Gasatmosphäre geglühten Basalt (b) verglichen. Die Curietemperatur sinkt bei beiden Basaltproben um etwa 70 °C ab und der Abfall von M_s in der Nähe des Curiepunkts wird steiler. Ob durch das Glühen und die Reduktion ausschließlich die Tieftemperatur-Oxidation der Titanomagnetite rückgängig gemacht wurde, oder ob auch eine mineralogische Umwandlung stattfand, ist ungewiß. Der steilere Abfall von M_s spricht für einen geringeren Oxidationsgrad der behandelten Proben, die annähernde Linearität von M_s -T, besonders im Fall RK, deutet dagegen auf ein inhomogenes Verhältnis von Fe/Ti hin. Für eine mineralogische Veränderung spricht auch die Abnahme von M_s um etwa 50% bei 20 °C.

Ziel des Glühens war eine Verbesserung der Ausgangsbedingungen für die Domänenbeobachtungen, also Beseitigung von Nicht-Stöchio-

metrie, Ausheilung von Gitterfehlern und Reduzierung von Spannungen. Abb.4.4 zeigt Bereichsstrukturen auf einem Kristalliten einer so behandelten Probe vom Rauhen Kulm RK. Im allgemeinen konnten jedoch keine Verbesserungen erzielt werden, die Prozesse beim Glühen unter reduzierenden Bedingungen wurden deshalb nicht weiter untersucht.

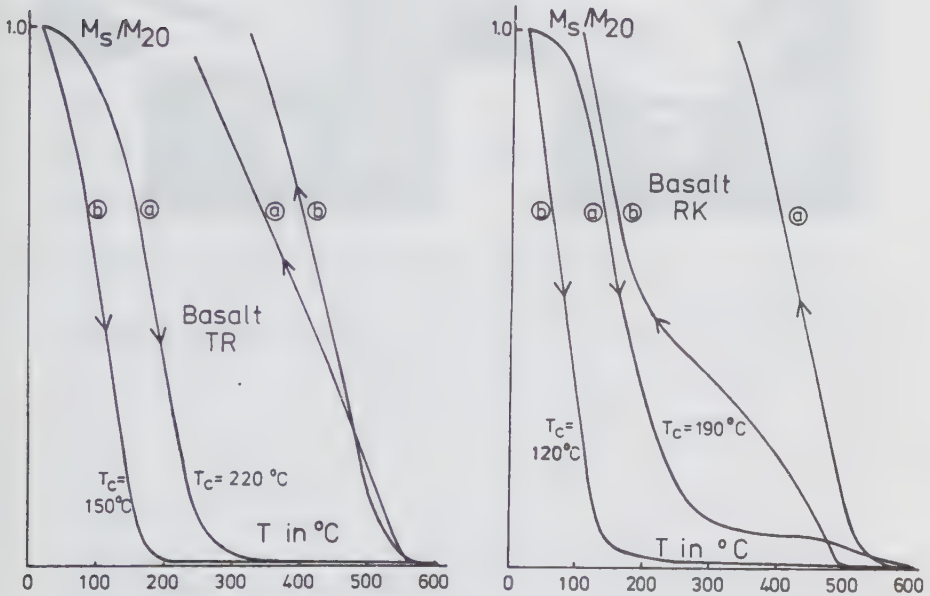


Abb.4.3 M_s - T -Kurven zweier in reduzierender Gasatmosphäre geglühter Basalte.

"a": Unbehandelte Probe. "b": 3h geglüht bei 1000 °C und $p_{O_2} = 10^{-11.5}$ atm.

Die Curietemperaturen wurden aus den M_s^2 - T -Kurven bestimmt. M_s ist auf $M(T=20^\circ C)$ normiert.

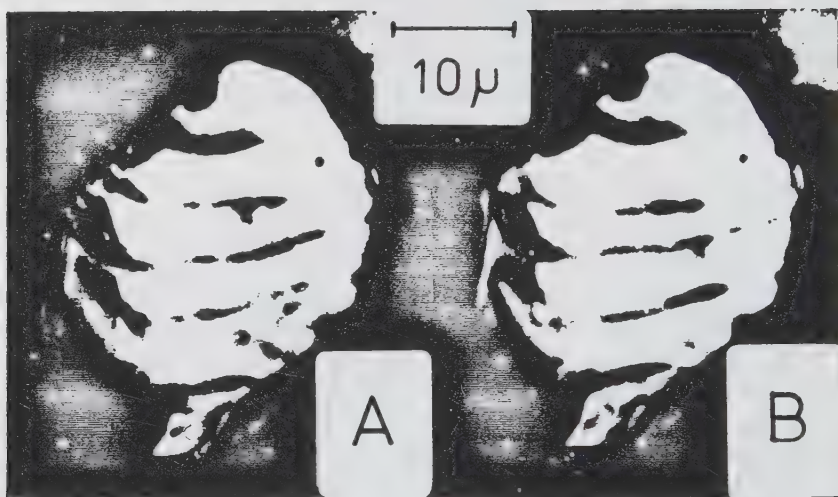


Abb.4.4 Bereichsstrukturen auf einem Titanomagnetitkorn einer bei 1000 °C und $\log p_{O_2} = -11.5 \text{ atm}$ geglühten Basaltprobe vom Rauhen Kulm RK.

A: $H = 0$, B: $H = 2.4 \text{ kAm}^{-1}$ (30 Oe) $\leftarrow$ parallel zur Anschliff-
fläche.

5. Mineralogische und magnetische Eigenschaften der Proben

Für die Beobachtungen der Bereichsstrukturen und die Messungen der Suszeptibilität sowie der Hysterese wurden insgesamt 16 verschiedene synthetische Titanomagnetite, teilweise dotiert mit Al und Mg, sowie zwei Basaltproben verwendet.

Die Zusammensetzung und Homogenität der synthetischen Spinelle konnte mit Hilfe der Erzmikroskopie, durch Messung der M_s -T-Kurve und Bestimmung der Gitterkonstanten a_0 geprüft werden. Die Koerzitivkräfte H_c liegen auffallend niedrig (150 Am^{-1} bis $950 \text{ Am}^{-1} \hat{=}$ etwa 2-12 Oe), was für - pauschal gesehen - relativ geringe innere Spannungen spricht. Die Analysedaten zeugen auch von einem hohen Grad an Stöchiometrie und Homogenität der synthetischen Proben.

Die beiden Basaltproben sind tertiären Alters und stammen von Lokalitäten in der Oberpfalz, vom Rauhen Kulm (RK) und vom Basalt von Triebendorf (TR). In beiden Fällen führen sie nach optischem Befund unentmischte Titanomagnetite. Die mineralogische Zusammensetzung der Titanomagnetite läßt sich aus der Curietemperatur grob abschätzen (nach Appel und Moll, 1980). Die in der Tabelle 1 angegebenen Werte gelten als Obergrenze für den Fe-Gehalt, da die Oxidation und ein eventueller Gehalt an Al, Mg und anderen zusätzlichen Kationen bei der Abschätzung unberücksichtigt bleiben. Der Grad der Tieftemperatur-Oxidation variiert je nach Herkunftsort (Randzone oder Zentrum einer Basaltsäule) der Probe (Winhard, 1983). Die Proben TR aus den Randzonen der Basaltsäulen zeigen genauso wie die Proben RK einen höheren Grad an Tieftemperatur-Oxidation (Schrumpfrisse, weniger steiler Abfall von M_s in der Nähe von T_c) als die Titanomagnetite der Probe TR aus dem Zentralbereich der Basaltsäulen, die wenig oxidiert zu sein scheinen (keine Schrumpfrisse) und sich für Beobachtungen der Bereichsstrukturen als ausserordentlich geeignet erwiesen.

Die mineralogischen und magnetischen Daten aller Proben sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Synthetische Titanomagnetite	log P_{O_2} in atm	T_C in $^{\circ}C$	a_0 in Å	H_C in Am $^{-1}$
Zusammensetzung/ Abkürzung				
$Fe_{2.90}Ti_{0.10}O_4$ / TM10	-6.5	499	8.404	500
$Fe_{2.76}Ti_{0.24}O_4$ / TM24	-7.2	424	8.421	300
$Fe_{2.74}Ti_{0.26}O_4$ / TM26	-7.0	411	8.424	800
$Fe_{2.60}Ti_{0.40}O_4$ / TM40	-7.5	314	8.442	300
$Fe_{2.55}Ti_{0.45}O_4$ / TM45	-7.8	279	8.451	950
$Fe_{2.48}Ti_{0.52}O_4$ / TM52	-8.0	234	8.461	500
$Fe_{2.40}Ti_{0.60}O_4$ / TM60	-8.2/-8.2	155/154	8.473/8.476	800/400
$Fe_{2.38}Ti_{0.62}O_4$ / TM62	-8.5	141	8.471	250
$Fe_{2.28}Ti_{0.72}O_4$ / TM72	-8.5	58	8.491	150
$Fe_{2.25}Ti_{0.75}O_4$ / TM75	-8.5	40	8.492	800
$Fe_{2.18}Ti_{0.62}Mg_{0.20}O_4$ / MTM20/62	-8.0	127	8.472	800
$Fe_{2.18}Ti_{0.62}Al_{0.20}O_4$ / ATM20/62	-8.0	56	8.450	300
$Fe_{2.315}Ti_{0.62}Al_{0.04}Mg_{0.025}O_4$ / AMTM4/2.5/62	-8.5	120	8.475	300
$Fe_{2.25}Ti_{0.62}Al_{0.08}Mg_{0.05}O_4$ / AMTM8/5/62	-8.0	104	8.469	400
$Fe_{2.075}Ti_{0.60}Al_{0.20}Mg_{0.125}O_4$ / AMTM20/12.5/60	-8.9	46	8.451	800

Basalte		T_C in $^{\circ}C$	H_C in Am $^{-1}$	Kornspektrum	Erzgehalt in Vol%
Bezeichnung	Zusammensetzung				
RK, Rauher Kulm	$Fe_{2.43}Ti_{0.57}O_4$	190	5200	submikrosko- pisch bis 50µ *	4.0 *
TR, Trieben- dorf	$Fe_{2.47}Ti_{0.53}O_4$	220	2400 bis 4000	5µ - 40µ ***	4.1 ***

Tabelle 1 Sinterbedingungen (P_{O_2}), Curietemperatur T_C , Gitterkonstante a_0 und Koerzitivkraft H_C für die gesinterten polykristallinen Proben.

Aus T_C ermittelte Zusammensetzungen der Titanomagnetite in den Basalten TR und RK, ihre Curietemperaturen, Koerzitivkräfte, Kornspektren sowie Erzgehalt der Basalte.

* Soffel (1968), ** Winhard (1983).

6. Experimentelle Technik zur Sichtbarmachung der Bereichsstrukturen

6.1 Bitter-Methode

Die optische Sichtbarmachung der magnetischen Bereichsstrukturen erfolgt meistens mit der Kerr- oder der Bitter-Methode. Da die Kerramplitude proportional zum Quadrat der Sättigungsmagnetisierung ist, fällt die Kerr-Methode für schwächer magnetische Substanzen wie die Titanomagnetite aus. Entsprechende Versuche, die Herr Dr. Koller von der Fa. Siemens auf eine Anfrage hin durchführte, verliefen negativ.

Bei der Bitter-Methode wird auf die sorgfältig polierte und spannungsfreie Oberfläche der Probe eine Suspension von superparamagnetischen Magnetitteilchen in organischer Trägersubstanz ("Ferrofluid") aufgeträufelt. Die Flüssigkeit verhindert das Zusammenballen der etwa 10nm grossen magnetischen Partikel. Die Wechselwirkung mit Streufeldern führt zur Anlagerung der Magnetitteilchen an den Schnittlinien der Domänenwände mit der Probenoberfläche; die Wände werden als dunkle Linien sichtbar.

Alle Beobachtungen in der vorliegenden Arbeit erfolgten mit einem Lichtmikroskop bei bis zu 1000-facher Vergrösserung.

Eine genaue Beschreibung der Bitter-Methode findet man z.B. bei Carey und Isaac (1966).

6.2 Präparation der Probenoberfläche: die Ionenpolitur

Die mechanisch polierte Probenoberfläche ist zwar hinreichend eben, jedoch existiert durch den Polierprozess eine regellos gespannte Oberflächenschicht, welche komplizierte Oberflächen-Bereichsstrukturen, die sogenannten Mäanderstrukturen (Abb.6.1), entstehen läßt. Die Volumenbereiche können dann nicht beobachtet werden.

Um eine spannungsfreie Oberfläche zu erhalten modifizierte Soffel (1968) ein in der Metallurgie bekanntes Polierverfahren mit Kanalstrahlen (Ionenpolitur). In Abb.6.2 ist schematisch der Aufbau der Apparatur zu sehen. Man erzeugt eine selbstständige Gasentladung in einer auf etwa $3 \cdot 10^{-2}$ Torr evakuier-

ten Luftatmosphäre. Die Beschleunigungsspannung beträgt 4 kV, der Ionenstrom (hauptsächlich Stickstoff- und Sauerstoffionen) einige mA. Die durch eine Öffnung in der Kathode hindurchtretenden Ionen prallen auf die dahinter angebrachte Probe und tragen durch Stoßprozesse die verspannte Oberflächenschicht ab. Um eine Oxidation der Proben zu verhindern, dürfen der Ionenstrom und die kinetische Energie der Ionen nicht zu hoch gewählt werden. Eine zu starke Erwärmung der Probe wird durch eine Wasserkühlung und eine 15-Minuten-Intervallschaltung verhindert.

Titanomagnetite mit hohem Ti-Gehalt weisen eine grosse Spannungsempfindlichkeit auf (vergleiche Kap. 10) und mußten daher teilweise über 100 Stunden (einschließlich der Pausenintervalle) ionenpoliert werden, um die verspannte Oberflächenschicht mit ausreichender Sicherheit zu entfernen.

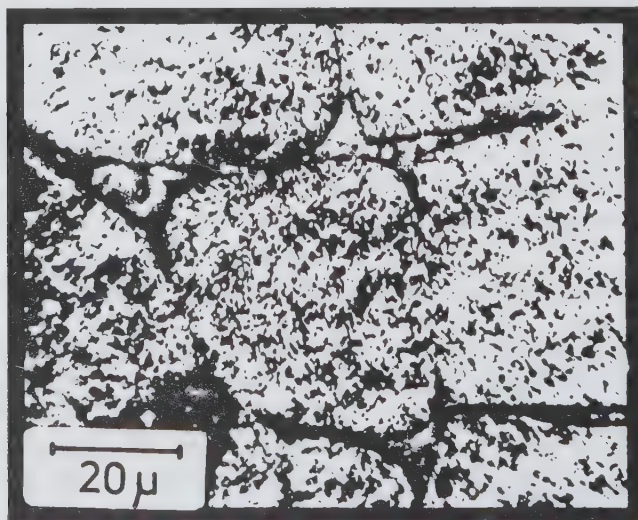


Abb.6.1 Mäanderstrukturen auf einer nur mechanisch polierten Titanomagnetit-Oberfläche.

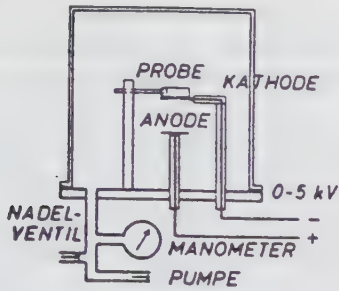


Abb.6.2 Schematische Darstellung der Ionenpolitur-Apparatur.

(Aus Soffel, 1968)

7. Theorien zum Pseudo-Einbereichs-Verhalten

Eine akzeptable Theorie des PSD-Verhaltens muß in erster Linie die hohe Stabilität der TRM gegenüber Wechselfeldentmagnetisierung erklären können. Daneben soll aber auch die Korngrößenabhängigkeit der Intensität der TRM ($\sim d^{-1}$ oder etwas geringer), die Form der TRM-Erwerbskurve und das Hystereseverhalten ableitbar sein. In diesem Kapitel wird eine knappe Übersicht über die verschiedenen Vorstellungen gegeben. Gleichzeitig werden die Theorien kritisch bewertet. Im abschliessenden Kap. 13 sollen dann Betrachtungen der Verträglichkeit dieser Theorien mit den experimentellen Befunden der vorliegenden Arbeit und den daraus abgeleiteten Modellvorstellungen der Domänenstrukturen angestellt werden.

Eine erste Gruppe von Erklärungsvorschlägen versucht das PSD-Verhalten durch Inhomogenitäten der MD-Struktur zu begründen. Verhoogen (1959) glaubt die Träger der stabilen TRM in SD-Momenten zu finden, die an die Spannungszonen von Versetzungslinien gekoppelt und innerhalb homogen magnetisierter Weiß'scher Bezirke lokalisiert sind. Stacey (1963) weist auf den Effekt der magnetischen Abschirmung durch die umgebende Matrix (mit hoher Suszeptibilität) hin, wodurch die SD-Momente im Inneren sich bei makroskopischen Messungen nicht mehr bemerkbar machen sollten. Dunlop (1977) zeigt jedoch in einer Abschätzung, daß die Abschirmung nicht vollständig ist. Im Widerspruch dazu stehen Messungen von Rahman und Parry (1975), die eine absolute Abschirmung der TRM kleiner Einschlüsse (Blockungstemperatur T_B) in magnetischer Matrix ($T_B' < T_B$) finden, die Möglichkeit eines gegenteiligen Ergebnisses aber dennoch offen lassen. Dunlop (1977) weist aber auch auf die Wechselwirkungen mit den Basisdomänen hin, wodurch keine isolierten Magnetisierungsprozesse der SD-Momente möglich sind (Austauschwechselwirkung). Shive (1969) glaubt im Energieaufwand für die SD-Grenzschicht ein Argument gegen die Bildung solcher SD-Zonen zu sehen.

Ein etwas modifiziertes Modell schlagen Ozima und Ozima (1965) vor. Sie glauben an Subregionen innerhalb echter MD-Teilchen, die unabhängig von den Basisdomänen als SD-Momente agieren und

durch submikroskopische Korngrenzen von diesen abgetrennt sind. Die Frage nach Art und Zustandekommen solcher Strukturen beantworten die Autoren nicht. Ausserdem ergibt sich auch hier wiederum das Problem der magnetischen Abschirmung.

Strangway et al. (1968) machen Ilmenit-Entmischungslamellen für die hohe Stabilität der TRM verantwortlich. Dies trifft aufgrund des verringerten Kornvolumens der ferrimagnetischen Teilchen zwar sicherlich zu, doch existiert ein PSD-Verhalten auch bei unoxidierten, homogenen Teilchen.

In jedem Fall können die Modelle von Verhoogen, Ozima und Ozima sowie Strangway et al. die d^{-1} -Abhängigkeit der Intensität der TRM nicht erklären.

Stacey (1963) versucht Blockungen der Wandpositionen durch Störungen des Idealkristalls (Versetzungen, Fehlstellen, Inhomogenitäten), durch irreguläre Kornform und Einschlüsse als Ursache für das PSD-Verhalten heranzuziehen. Das magnetische Moment eines kubusförmigen Zweibereichsteilchens errechnet sich bei Betrachtung der Energie des eigenen entmagnetisierenden Feldes und der Barkhausen-"discreteness" (Abb.7.1) zu:

$$(3) \quad m \approx 0.6 \cdot M_s \cdot t \cdot d^2$$

t ist dabei die Wanddicke und d der Korndurchmesser (Würfelkante). Die Koerzitivkräfte werden durch die Höhe der Potentialwälle der Barkhausen-"discreteness" bestimmt, Größenordnungen

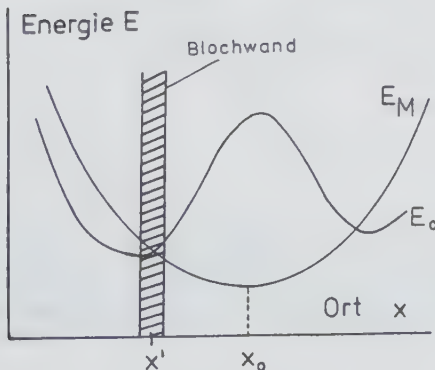


Abb.7.1 Magnetostatische Energie E_M des entmagnetisierenden Feldes und Potential E_0 der Barkhausen-"discreteness" eines Zweibereichsteilchens in Abhängigkeit einer willkürlichen Ortskoordinate x . Für die Wandposition x_0 wäre das magnetische Moment m des Teilchens null, bei $x=x'$ ist jedoch $m \neq 0$. Der völlig entmagnetisierte Zustand ist aufgrund energetischer Verhältnisse nicht zu erreichen.

von 100 kAm^{-1} (1.25 kOe), wie sie bei der Stabilität der TRM gegenüber Wechselfeldentmagnetisierung auftreten können, sind allerdings kaum vorstellbar (Soffel, 1970 und Clark und Schmidt, 1982).

Theoretische Überlegungen (Amar, 1958, Dunlop, 1972 und 1973) prognostizierten, daß Teilchen mit Korngrößen knapp oberhalb des SD-MD-Übergangs mikromagnetisch weitgehend aus einer 180° -Wand bestehen. Das magnetische Moment einer 180° -Wand in einem kubusförmigen Zweibereichsteilchen beträgt:

$$(4) \quad m = (2/\pi) \cdot M_s \cdot t \cdot d^2$$

und ist vergleichbar mit (3). Die Richtung des Wandmoments einer 180° -Blochwand liegt stets senkrecht zur Magnetisierungsrichtung in den von ihr getrennten Weiß'schen Bezirken (Abb.7.2). Dunlop (1977) zeigte, daß die Wandmomente unabhängig von den Basisdomänen magnetisierbar sind, und daß ein spontanes Umklappen der Spins - durch Bildung und Wanderung einer Blochlinie (Abb.7.2) über die gesamte Wand - möglich sein muß. Für solch ein Verhalten schuf Dunlop den Begriff "Psark".

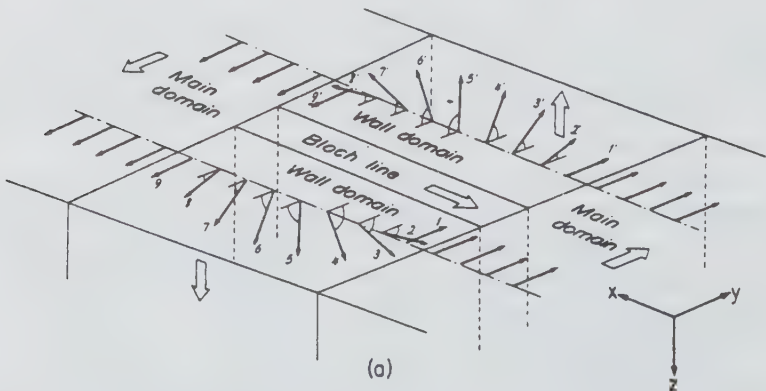


Abb.7.2 Spinrotation innerhalb einer Blochwand. Der Drehsinn ist sowohl im als auch gegen den Uhrzeigersinn möglich. Man erhält so Wandmomente mit antiparalleler Orientierung. Wanddomänen mit gegenläufiger Spinrotation werden durch eine Blochlinie getrennt. Die Richtungen aller resultierenden magnetischen Momente sind durch Pfeile $\Rightarrow$ angedeutet.

(Aus Dunlop, 1977)

Blochwandblockung und Psarks agieren unabhängig voneinander, da die magnetischen Momente der Wand und der Domänen senkrecht zueinander gerichtet sind. Man erhält einen entkoppelten SD- und MD-Charakter. Beide Modelle erklären für Zweibereichsteilchen die Korngrößenabhängigkeit der TRM-Intensität. Durch die Psarks kann auch die hohe Stabilität der TRM verstanden werden. Jedoch verlieren beide Modelle bei grösseren PSD-Teilchen mit mehreren Domänen an Bedeutung, da die magnetostatische Wechselwirkung eine Kompensierung der magnetischen Momente (Wandmomente bzw. Domänenmomente) bewirkt. Bei den Psarks geschieht dies durch gegenläufigen Drehsinn der Spinrotation in benachbarten Wänden, eventuell auch durch Kompensation innerhalb der Wand mittels einer Blochlinie (Abb.7.2). Bei der Blockung der Wandpositionen erfolgt die Kompensation durch entsprechende Lokalisierung der Domänenwände.

Stacey und Banerjee (1974) versuchen eine neue Erklärung mit Oberflächenmomenten, Banerjee (1977) stellt weitere Betrachtungen dazu an. Irregularitäten der Oberfläche eines Korns führen demnach zu einer Fixierung der Domänenwände an den Kornrändern, wobei den Abschlußbereichen die entscheidende Bedeutung zukommt. Die Korngrößenabhängigkeit der TRM wird dadurch erklärt, daß das magnetische Moment proportional zum Verhältnis Oberfläche/Volumen ist. Ein Oberflächenmoment soll nach den Autoren ein magnetisches Moment zwischen 0 und $\mu_{\max} = (2/\pi)M_s \cdot d_k^2$ (d_k ist der kritische Korndurchmesser für den SD-MD-Übergang) besitzen und sich unabhängig von den Volumenbereichen verhalten. Somit hätte jedes Korn mit $d > d_k$ einen echten MD-Charakter, der aus den Volumenstrukturen resultiert, und einen PSD-Charakter, welcher den Oberflächeneffekten entstammt. Beobachtungen von Vlasko-Vlasov et al. (1976) an Yttrium-Eisen-Granat zeigen, daß Blochwände an der Oberfläche stark verbreitert und modifiziert sein können (Abb.7.3). Hysteresemessungen von Becker (1976) an SmCo_5 und SmCo_7 weisen die Stabilität der Oberflächendomänen nach, die bei Feldumkehr als Keime für die Volumendomänen wirken. Dunlop (1977) kritisiert das Modell mit der Behauptung, daß die Oberflächenmomente nicht unabhängig von den MD-Prozessen in den Volumenbereichen sein können und stützt seine Kritik auf die

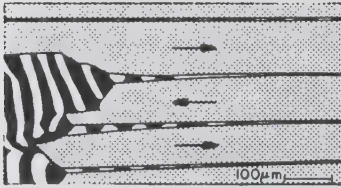


Abb.7.3 Domänen- und Wandstrukturen auf Yttrium-Eisen-Granat, beobachtet mit der Kerr-Methode. Die Hell-Dunkel-Struktur dokumentiert die durch Blochlinien getrennten Wanddomänen.

(Aus Vlasko-Vlasov et al., 1976)

beobachteten Wandkrümmungen (Soffel in einer Reihe seiner Arbeiten über Domänenstrukturen).

Eine völlig andere Erklärung des PSD-Verhaltens geben Halgedahl und Fuller (1980, 1982). Nach ihren experimentellen Beobachtungen bleiben ein Teil der Partikel im M_{rs} -Zustand (Sättigungsremanenz) SD-Teilchen, das heißt, es kommt nicht zur Ausbildung einer Domänenwand, obwohl aufgrund der Korngrösse eine Domänenstruktur zu erwarten wäre. Zur Wandbildung ist jedoch ein Wandkeim erforderlich. Die Bedingung für die Bildung eines Wandkeims lautet:

$$(5) \quad H_1 > 2K/M_s$$

Das lokale Magnetfeld H_1 muß also grösser sein als das Anisotropiefeld (K ist die Kristallanisotropiekonstante). In manchen Materialien wäre diese Bedingung nie zu erfüllen, jedoch kann das Anisotropiefeld lokal deutlich kleiner sein (Spannungen, Formanisotropie). Für den Anteil p der Teilchen, die im M_{rs} -Zustand keine Wand ausbilden ($w=0$) gilt nach Halgedahl und Fuller (1982):

$$(6) \quad p(w=0) = A \cdot \exp(-B \cdot d^{1/2})$$

A und B sind experimentell zu bestimmende Konstanten. Dunlop (1977) kritisiert das Modell mit der Frage, ob auch beim TRM-Erwerb ein solcher metastabiler SD-Zustand möglich ist. Ferner ist bei Existenz von inneren Spannungen nicht erklärbar, weshalb das Anisotropiefeld nicht lokal null wird und somit die Bedingung für die Wandkeimbildung lokal erfüllt ist.

Eine letzte, physikalisch exotische Hypothese stammt von Radhakrishnamurthy et al. (1980, 1981, 1982). Nach seinen

Schlußfolgerungen befinden sich Ti-reiche Titanomagnetite (zumindest ab TM50) unabhängig von der Teilchgrösse im SD-Zustand oder zeigen auch superparamagnetischen Charakter. Die Autoren stützen sich auf Messungen der Temperaturabhängigkeit der Anfangssuszeptibilität, auf Hysteresemessungen bei tiefen Temperaturen und Zimmertemperatur sowie auf Mößbauerspektroskopie. Die theoretischen Überlegungen von Clark und Schmidt (1982) und die experimentellen Befunde der vorliegenden Arbeit sprechen gegen das Modell in dieser Form.

8. Qualitative Beobachtungen der Bereichsstrukturen auf Titanomagnetit-Oberflächen

8.1 Synthetische polykristalline Proben

Kristallite im kompakten polykristallinen Material bilden ihre magnetischen Bereichsstrukturen wie isolierte Teilchen aus, wenn die Vorzugsrichtungen der Magnetisierung in den benachbarten Kristalliten willkürlich zueinander orientiert sind (Kneller, 1962, S.336). Lediglich das Streufeld der umgebenden Teilchen fällt ins Gewicht.

Die beobachteten Domänenstrukturen zeigen für Ti-arme ($x < 0.3$) und Ti-reiche ($x \approx 0.6$ und mehr, teilweise dotiert mit Al und Mg) Titanomagnetite qualitativ gravierende Unterschiede.

Bei Titanomagnetiten bis etwa TM30 sind klassische Bereichsstrukturen (Abb.8.1) die Regel. Man findet eine vollständige Bereichsaufteilung mit 71° -, 109° - und 180° -Wänden (K_1 ist negativ) über die gesamte Probenoberfläche (Abb.8.2 A,B,D). An den Kornrändern werden keilförmige Abschlußbereiche (Reduzierung der Streufeldenergie) beobachtet (Abb.8.2 D), wie sie z.B. für Co typisch sind. Bei geringer Neigung der Vorzugsrichtung gegen die Oberfläche (einige Grad) entstehen typische Abschlußbereiche in Form von Tannenbaumstrukturen (Abb.8.2 C), wie sie beispielsweise von Stephan (1955) auf Ni (K_1 ebenfalls negativ) beobachtet wurden. Mit stärkerer Neigung der Vorzugsrichtung gegen die Oberfläche werden die Abschlußbereiche sehr viel komplizierter und können nicht mehr eindeutig identifiziert werden.

In der Regel findet man gerade, höchstens aber leicht gekrümmte Wände (Abb.8.2 A-D), die meistens bis zum Kornrand verfolgt werden können und im Innern der Kristallite kaum unterbrochen sind (Abb.8.2 A-D).

In wenigen Fällen treten Abweichungen von der klassischen Domänenvorstellung auf: Hin und wieder werden stärker gekrümmte Wände beobachtet (Abb.8.2 A,B). Lokal scheinen die Blochwände weniger ausgeprägt zu sein, die Bitterstreifen

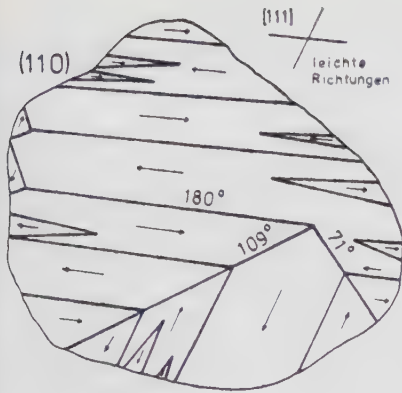


Abb.8.1 Modellvorstellung .
klassischer Bereichsstrukturen
auf einer (110)-Fläche eines
ferro(i)magnetischen Stoffes
mit negativer Kristallanisotro-
piekonstante K_1 . Die [111] -
Richtungen sind Vorzugsrich-
tungen der Magnetisierung. Es
existiert eine vollständige
Bereichsaufteilung in Volumen-
und Abschlußbereiche mit 71°-,
109°- und 180°-Wänden.

erscheinen schwach (Abb.8.2 B). Sporadisch enden die Bitterstreifen nicht am Kornrand, sondern lösen sich zuvor auf (Abb.8.2 A); an einigen Stellen sind sie im Innern der Kristallite kurz unterbrochen.

Was bei Ti-armen Titanomagnetiten die Ausnahme darstellt, wird bei höherem Ti-Gehalt zur Regel. Klassische Bereichsstrukturen sind kaum mehr verwirklicht. Man beobachtet generell nur 180°-Wände. Dabei lassen sich nur in seltenen Fällen Wandstrukturen nachweisen, bei denen die Wände über den gesamten Kristalliten bis zum Kornrand hin verfolgt werden können (Abb.8.3 A). Selbst in Abb.8.3 A fallen Wandkrümmungen auf, die Vorzugsrichtung der Magnetisierung scheint nicht über den ganzen Kristalliten gleich orientiert zu sein. Ferner sind die Bitterstreifen nicht überall gleichermassen intensiv ausgeprägt.

Die Bereichsmuster in Abb.8.3 B erinnern an die Domänenstruktur von Co bei senkrechter Orientierung der Vorzugsrichtung gegen die Probenoberfläche. Die Struktur spricht für eine starke Vorzugsrichtung der Magnetisierung, die allerdings nicht unbedingt aus der Kristallanisotropie resultieren muß, sondern auch das Produkt einer richtungsmässig relativ homogenen inneren Spannung sein kann. Es handelt sich in diesem Fall um keilförmige Abschlußbereiche, die Richtung der spontanen Magnetisierung scheint aber auch hier zu variieren.

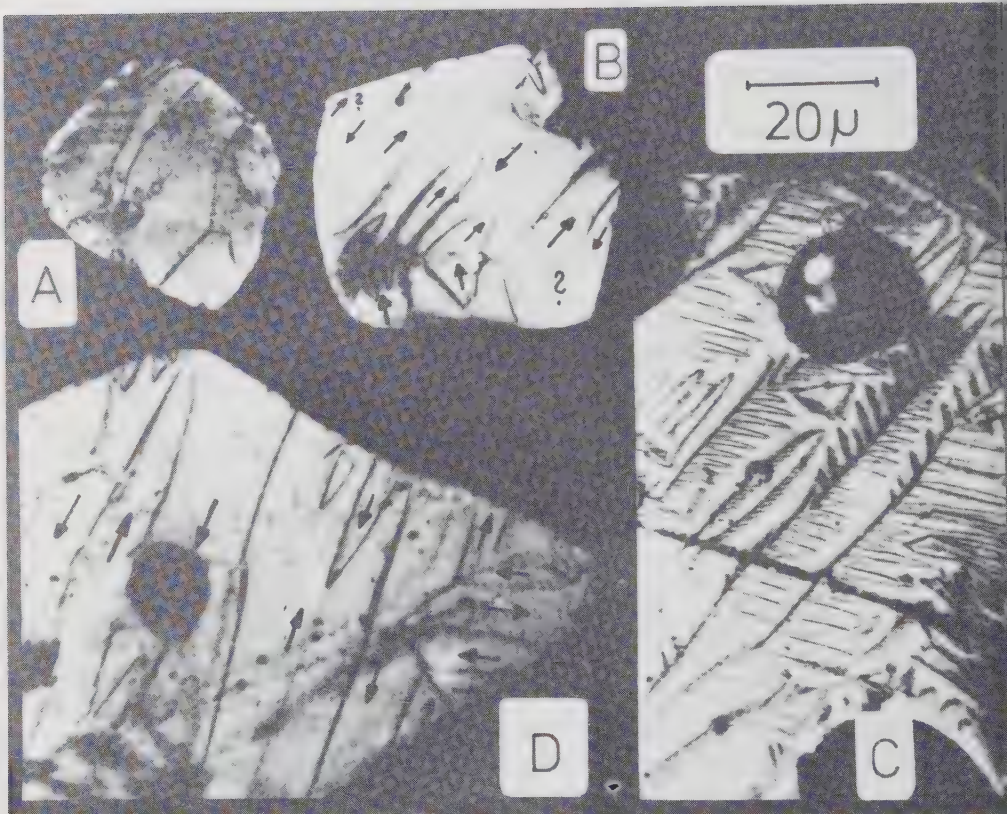


Abb.8.2 Bereichsstrukturen auf synthetischen polykristallinen Titanomagnetiten mit geringem Ti-Gehalt. A: TM24, B,C: TM26, D: TM10.5. Die Probenoberfläche enthält eine leichte Richtung oder ist schwach dagegen geneigt. Das Auftreten von 71° - und 109° -Wänden spricht für eine (110)-Fläche.

Eine für synthetische Titanomagnetite mit hohem Ti-Gehalt schon typischere Bereichsausbildung sieht man in Abb.8.3 C. Die Bitterstreifen werden zum Kornrand hin, aber auch im Innern des Kristallits schwächer und lösen sich schließlich vollkommen auf. Am "oberen" Teil des Kornes fällt eine komplizierte und engmaschige Domänenstruktur auf, welche wahr-

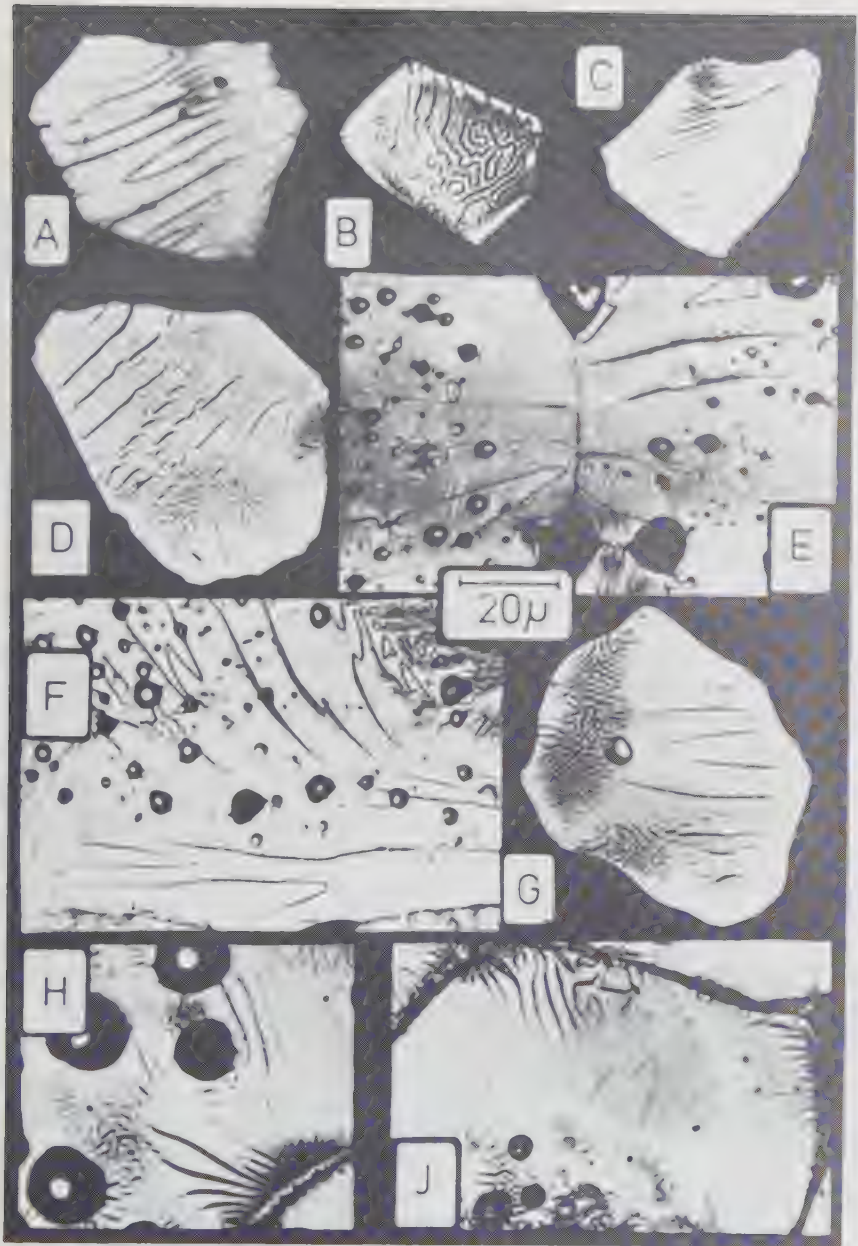


Abb.8.3 Bereichsstrukturen auf synthetischen polykristallinen Ti-reichen Titanomagnetiten (teilweise dotiert mit Al,Mg). E,F: TM60, A: TM72, B,H,J: TM75, C,D,G: AMTM20/12.5/60 (Erklärung der Abkürzung siehe Tabelle 1).

scheinlich aus einem inhomogenen lokalen Anisotropiefeld (Spannungen) resultiert.

Besonders Al- und Mg-dotierte Proben zeigen häufig stark unterbrochene, aber kräftig ausgeprägte Wände mit deutlichen Unterstrukturen (Abb.8.3 D). Die Ausbildung der Domänen wird von inhomogenen Anisotropiefeldern kontrolliert, wobei die magnetische Vorzugsrichtung sowohl horizontal wie auch vertikal zur Probenoberfläche stark variiert. Die entstehenden Bereichsstrukturen sind überaus komplex und teilweise optisch nicht mehr auflösbar. Sie unterscheiden sich aber deutlich von den Mäanderstrukturen (Abb.6.1) der Polierspannungen.

In Abb.8.3 E erkennt man feinste Unterstrukturen innerhalb der Weiß'schen Bezirke. Diese sollte man aber nicht mehr als Domänen ansprechen. Ihr Ursprung dürfte in einer sehr engräumigen Variation der Richtung der spontanen Magnetisierung zu suchen sein, was Streufeldgradienten zur Folge hat. Die signifikanten "echten" Weiß'schen Bezirke lösen sich zum Teil ganz in diese feinen Unterstrukturen auf.

Wie stark ausgeprägt Wandkrümmungen sein können, sieht man in Abb.8.3 F. Die Vorzugsrichtung der Magnetisierung geht sukzessiv und nicht etwa mittels einer Domänenwand in eine völlig andere, ungefähr $50-60^{\circ}$ geneigte Richtung über. Auch hier erkennt man wieder Unterstrukturen.

In den Abb.8.3 G-J wird nochmals deutlich, wie die Richtung der spontanen Magnetisierung lokal variiert. Das Verhalten der Spinnmomente zwischen Zonen verschiedener Vorzugsrichtung bleibt vorläufig offen. Besonders bemerkenswert ist die Entdeckung, daß auf weiten Teilen der Probenoberfläche überhaupt keine Wandstrukturen nachzuweisen sind (Abb.8.3 J). Auch hier gibt die Bittermethode keinen Aufschluß über die Verteilung der Spinnmomente.

Die räumliche Ausdehnung der Weiß'schen Bezirke schwankt in weiten Grenzen, allgemein gilt als Grundsatz: Je engmaschiger die Strukturen sind, desto komplizierter ist ihre Form.

8.2 Natürliche Titanomagnetite in Basalten

Die folgenden Beobachtungen wurden ausnahmslos an Basaltproben aus dem Zentralbereich von Basaltsäulen des Basalts von Triebendorf TR durchgeführt. Der Ti-Gehalt liegt möglicherweise etwas niedriger als bei den zuvor beschriebenen Ti-reichen synthetischen Proben. Als Untergrenze gilt $x = 0.53$ (siehe Kap. 5).

Alle am kompakten synthetischen Material beobachteten Elemente von Domänenstrukturen können auch an diesen natürlichen Titanomagnetiten nachgewiesen werden (Abb.8.5), allerdings in abweichender Häufigkeit. Klassische Bereichsstrukturen über die gesamte Oberfläche eines Teilchens waren nur selten zu finden, und so gut wie überhaupt nicht auf Kristalliten mit einem Korndurchmesser von mehr als etwa 10μ zu beobachten. Abb.8.4 zeigt die seltenen Beispiele eines Zweibereichs- und eines Dreibereichsteilchens (mit Abschlußbereichen?).

Aber auch Domänenkonfigurationen, welche die in Kap. 8.1 diskutierten Besonderheiten bereits zeigen, treten in der relativen Einfachheit wie in Abb.8.5 nur in wenigen Fällen auf. In der Regel existieren trotz einer Ionenpolitur von bis zu 200 Stunden (einschließlich der Pausenintervalle) nur Domänenstrukturen von hoher Kompliziertheit (Abb.8.6). Das Anisotropiefeld natürlicher Titanomagnetite ist also komplexer als das der synthetischen Proben. Zweifellos ist die grosse Inhomogenität auf innere Spannungen zurückzuführen, jedoch müssen auch mineralogische Einflüsse in Betracht gezogen werden.

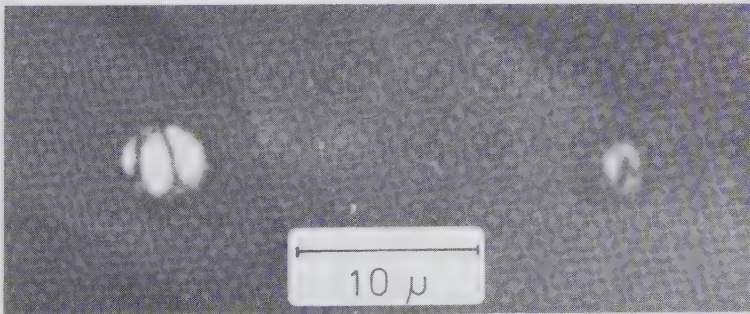


Abb.8.4 Dreibereichs- (mit Abschlußbereichen?) und Zweibereichsteilchen im Basalt TR ($x \geq 0.53$).

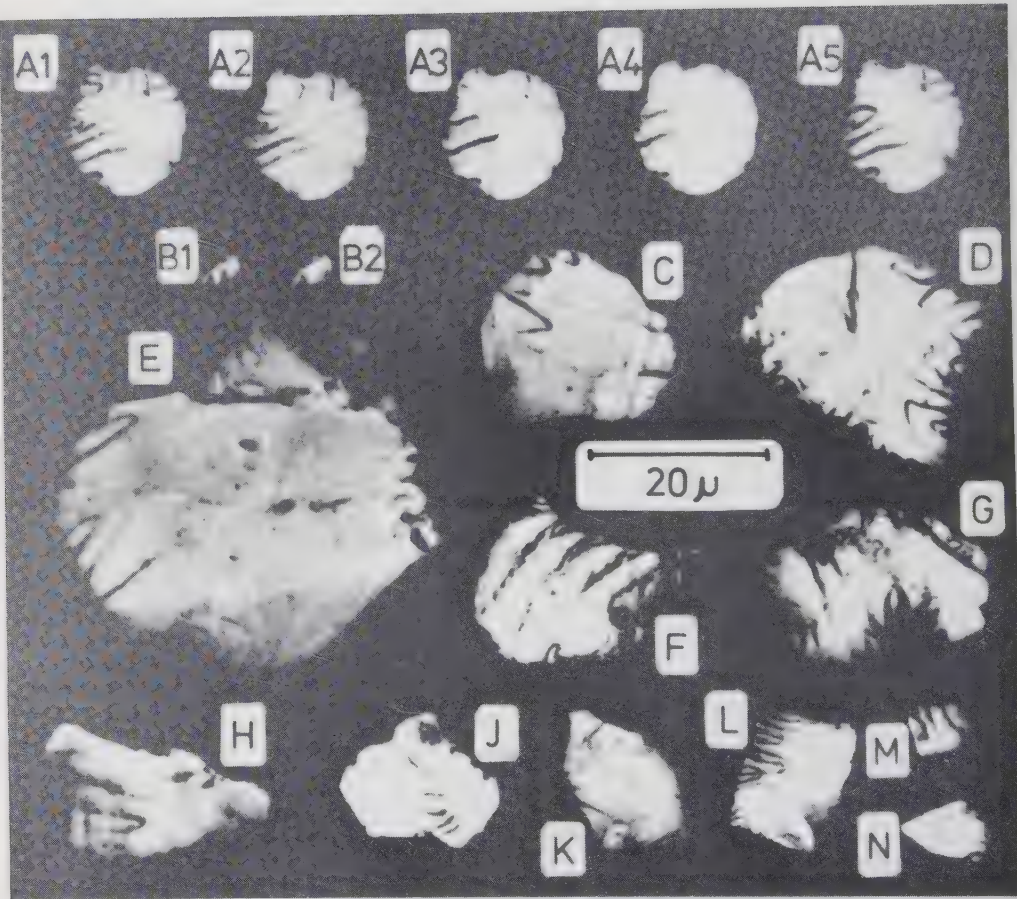


Abb.8.5 Bereichsstrukturen auf Titanomagnetit-Teilchen im Basalt von Triebendorf TR (Zentralbereich der Basaltsäulen).

A1: $H = 0$, A2: $H_1 = 4 \text{ kAm}^{-1}$ (50 Oe) $\rightarrow$, A3: $H = 8 \text{ kAm}^{-1}$ (100 Oe) $\rightarrow$,
A4: $H = 10.4 \text{ kAm}^{-1}$ (130 Oe) $\rightarrow$, A5: $H = 0$.

B1: $H = 0$, B2: $H = 3.2 \text{ kAm}^{-1}$ (40 Oe) $\downarrow$.

Magnetfeld stets parallel zur Anschliff-Fläche.

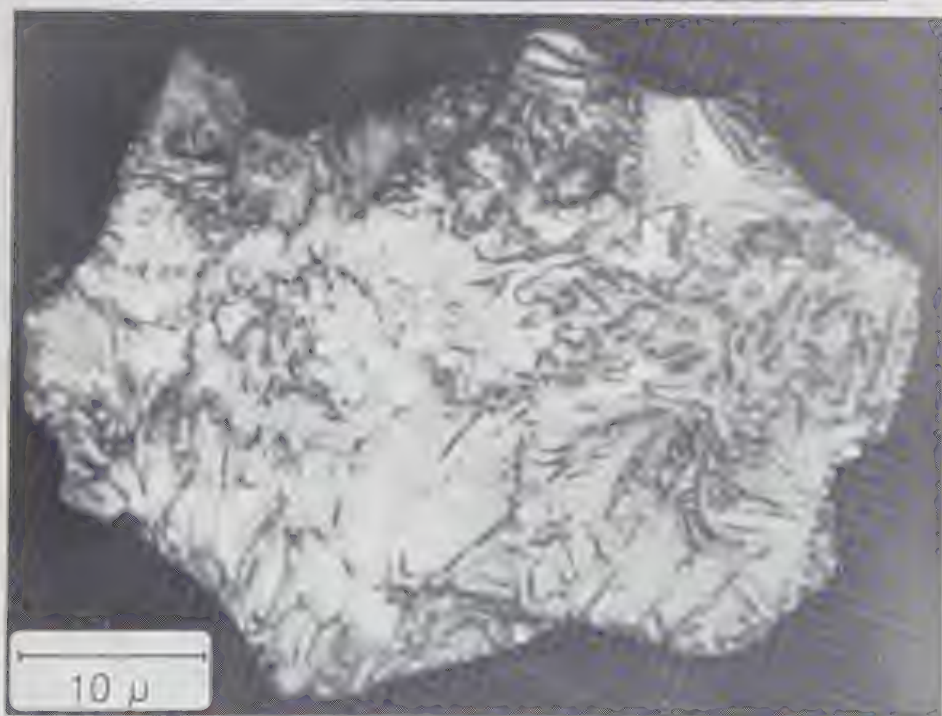
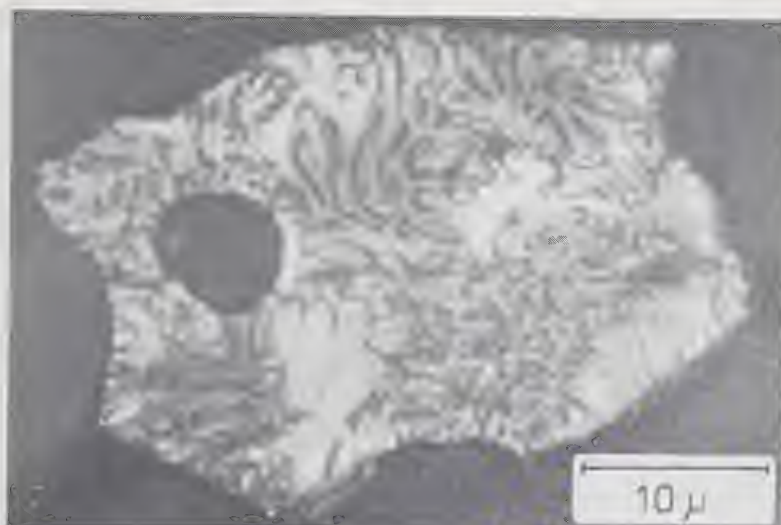


Abb.8.6 Typische Bereichsstrukturen auf Titanomagnetit-Teilchen im Basalt von Triebendorf TR (Zentralbereich der Basaltsäulen).

9. Verhalten der Domänen in äusseren Magnetfeldern bei synthetischen Titanomagnetiten

9.1 Erzeugung äusserer Magnetfelder bei direkter Domänenbeobachtung

In diesem Kapitel soll das Verhalten der Domänenwände Ti-reicher Titanomagnetite in äusseren Magnetfeldern qualitativ und quantitativ untersucht werden. Dabei steht die Frage im Vordergrund, wo Lokalisationen mit hoher Koerzitivkraft zu finden sind, die als Träger einer stabilen TRM fungieren können.

Zur Erzeugung der Magnetfelder wurde am Mikroskop ein Spulensystem integriert, welches sowohl horizontal wie auch vertikal zur Probenoberfläche gerichtete Felder ermöglicht (Abb.9.1). Das Horizontalfeld wird durch ein Spulenpaar erzeugt und beträgt maximal 40 kAm^{-1} (500 Oe) bei einer Homogenität von $\pm 2\%$ innerhalb der Probenabmessungen und völliger Homogenität im Bereich eines Erzkorns. Die Spule für das Vertikalfeld ist direkt in den Objektstisch eingelassen und erzeugt ein Magnetfeld von maximal 36 kAm^{-1} (450 Oe) bei allerdings geringerer Homogenität. Quantitative Messungen wurden nur im Horizontalfeld durchgeführt.

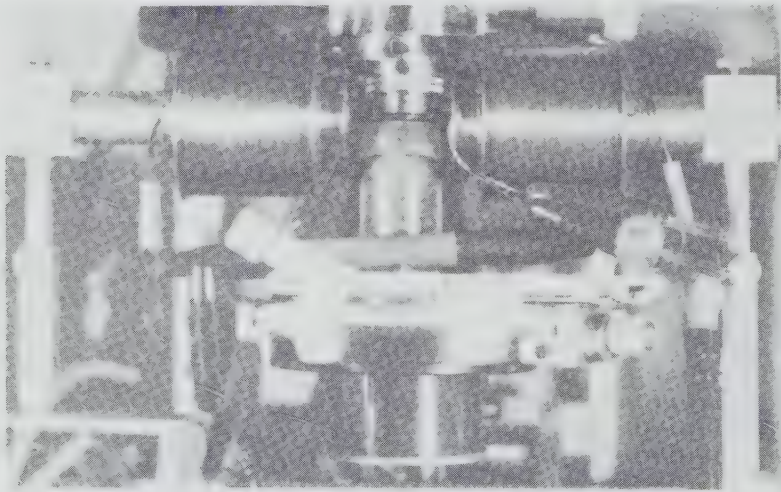


Abb.9.1 Spulensystem zur Erzeugung magnetischer Felder während der Domänenbeobachtung im Erzmikroskop.

9.2 Qualitative Beobachtungen bei Zimmertemperatur

In der Abb.9.2 A/B werden alle typischen Elemente der Bereichsstrukturen Ti-reicher Titanomagnetite nochmals deutlich aufgezeigt, in der Abb.9.3 A/B sind sie anhand einer Nachzeichnung markiert:

- Signifikante 180° -Wände mit relativ grossen Wandabständen von 2μ bis 8μ (1).
- Engmaschige, komplizierte Domänenstrukturen mit Wandabständen von 1μ bis 2μ (2).
- Feinste Unterstrukturen; optisch nicht mehr auflösbar (3).
- Wandfreie Zonen (4).
- Variation der Vorzugsrichtung der spontanen Magnetisierung innerhalb eines Kristalliten.
- Krümmungen und unterschiedlich intensive Ausprägung der Wände.
- Auflösung der Bitterstreifen zu den Kornrändern hin und im Innern der Kristallite.

In äusseren Magnetfeldern erweisen sich die Domänenwände von (1) beweglicher als die von (2) (Abb.9.2 B). Für die Stabilität einer Remanenz scheinen die zuerst genannten nicht in Frage zu kommen. Wie bereits gesagt wurde, werden die feinmaschigen Domänenstrukturen durch ein inhomogenes Anisotropiefeld hervorgerufen, deren Ursache mit hoher Wahrscheinlichkeit innere Spannungen sind.

In der Abb.9.4 sind Beobachtungen an einem isolierten Teilchen mit einfacher Domänenstruktur dargestellt (TM72). Wiederum sind Wände nur teilweise nachweisbar und die Bitterstreifen erscheinen unterschiedlich stark ausgeprägt. Zwei wichtige Erkenntnisse lassen sich aus dem Verhalten der Wände in äusseren Magnetfeldern gewinnen:

- Bei zunehmender Feldstärke kann eine Wand ihre Position annähernd beibehalten, sie wird jedoch allmählich schwächer, bis sie ganz verschwunden ist (Abb.8.4 C/D bzw. G/H). Hier

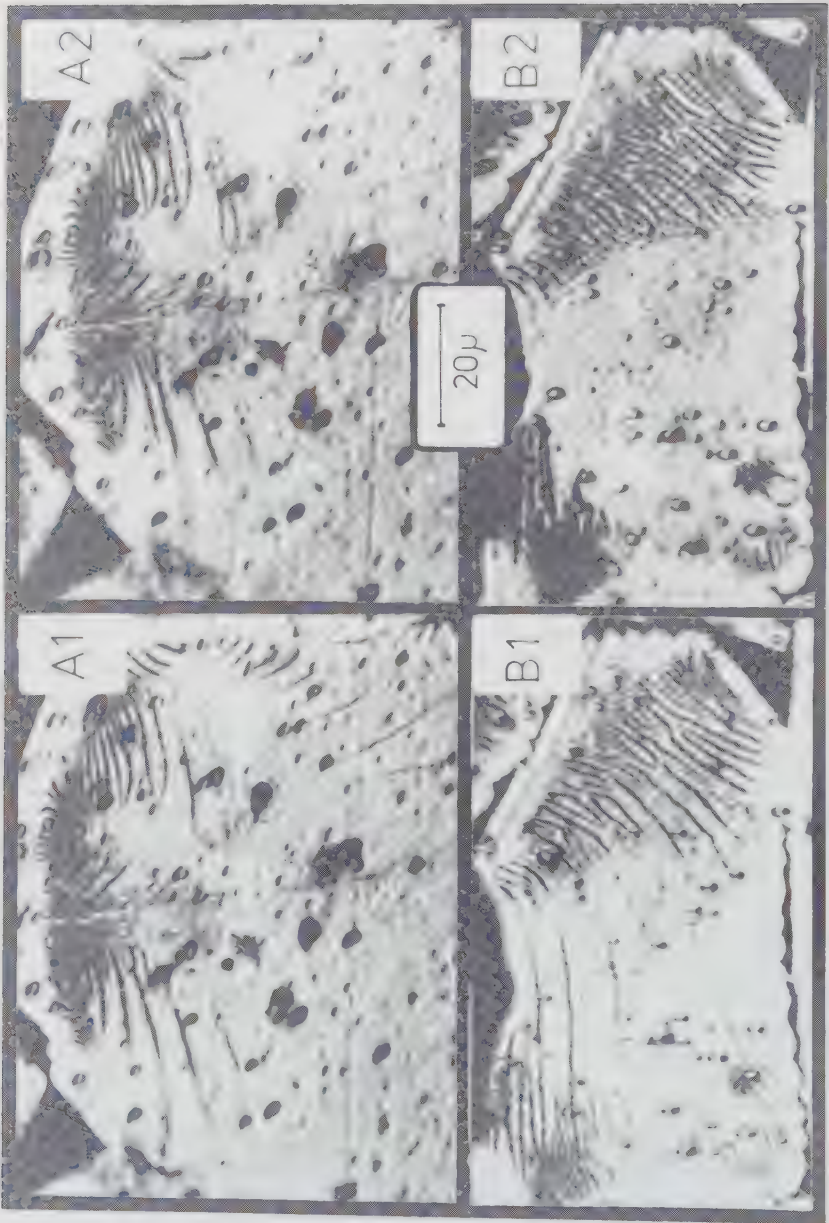
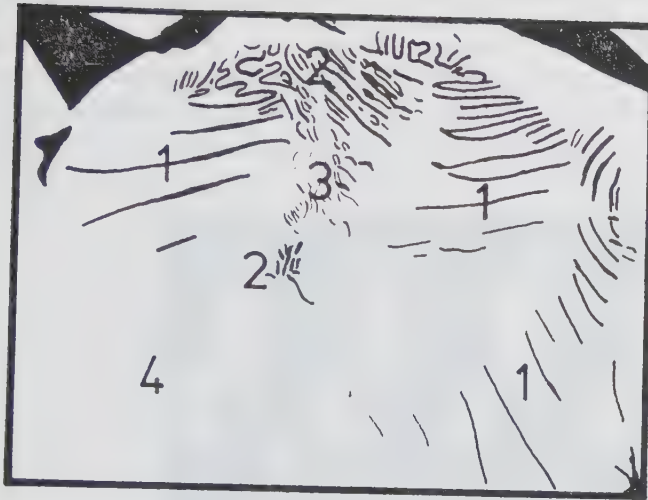


Abb.9.2 Bereichsstrukturen auf synthetischem, polykristallinem Al-dotiertem Titanomagnetit ATM20/62 (Erklärung der Abkürzung in Tabelle 1).

A1, B1: $H = 0$, A2: $H = 6.8 \text{ kAm}^{-1}$ (85 Oe) $\uparrow$, B2: $H = 4.8 \text{ kAm}^{-1}$ (60 Oe) $\downarrow$.



20 μ



Abb.9.3 Nachzeichnung der Bereichsstrukturen aus Abb.9.2 A. Die wesentlichen verschiedenen Elemente der Domänenkonfiguration sind mit Zahlen gekennzeichnet (Zur Erklärung siehe Text).

wird eine Spinrotation in den Weiß'schen Bezirken vermutet, welche weniger Energieaufwand erfordert wie die Bewegung der Domänenwand.

- Bereits ein sehr geringes Gegenfeld von 800 Am^{-1} (10 Oe) bzw. 160 Am^{-1} (2 Oe) genügt, um den im 40 kAm^{-1} (500 Oe) Feld erworbenen IRM-Zustand der Domänenkonfiguration grundlegend zu verändern (Abb.9.4 B/C bzw. F/G).

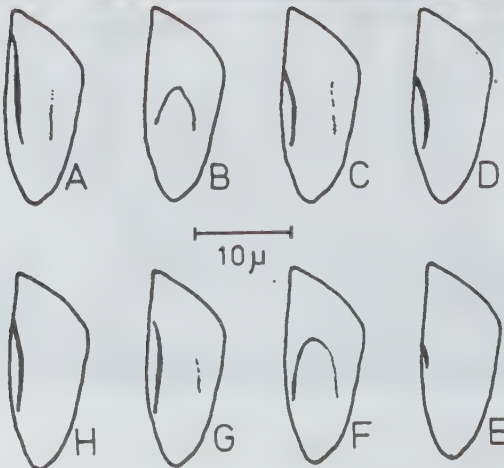
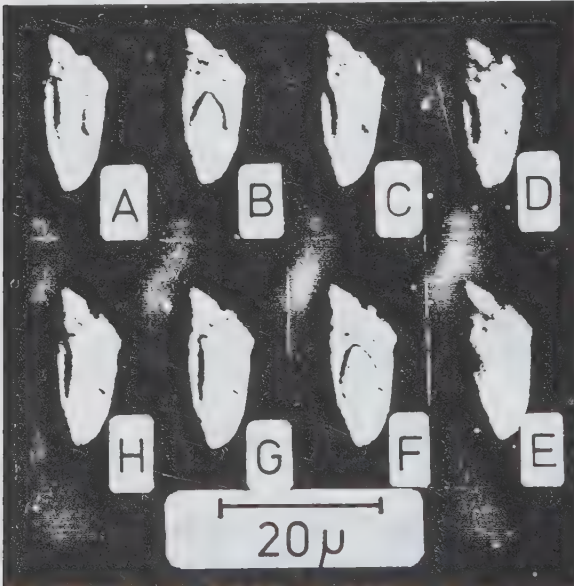


Abb.9.4 Bereichsstrukturen auf einem isolierten synthetischen TM72 - Korn.

A: $H = 0$

B: IRM in $H = 40 \text{ kAm}^{-1}$ (500

C: $H = 800 \text{ Am}^{-1}$ (10 Oe) ↓

D: $H = 1.76 \text{ kAm}^{-1}$ (22 Oe) ↓

E: $H = 5.6 \text{ kAm}^{-1}$ (70 Oe) ↓

F: IRM in $H = 40 \text{ kAm}^{-1}$ (500

G: $H = 160 \text{ Am}^{-1}$ (2 Oe) ↑

H: $H = 1.36 \text{ kAm}^{-1}$ (17 Oe) ↑

Magnetfelder alle parallel zur Anschliff-Fläche.

9.3 Hysteresemessungen (Flächenhysterese) an isolierten Teilchen

Nur verschwindend wenige der mechanisch zerkleinerten und in eine unmagnetische Matrix eingebetteten synthetischen Teilchen zeigten eine genügend einfache Bereichsstrukturausbildung für Messungen einer Flächenhysterese. Abb.9.5 zeigt fünf Beispiele solcher Partikel mit verschiedener mineralogischer Zusammensetzung. Die verhältnismässig unkomplizierten Domänenkonfigurationen mit meist annähernd parallelen 180° -Wänden sprechen für einen geringen Spannungszustand der ausgewählten Teilchen. Wandblockungen sollten daher nur durch Wechselwirkung mit Gitterfehlern (Leerstellen, Versetzungen), nichtmagnetischen Einschlüssen (Poren) und eventuell durch mineralogischen Inhomogenitäten (obwohl solche in den Kontrollverfahren nicht nachgewiesen werden konnten) sowie durch Formanisotropie-Effekte entstehen.

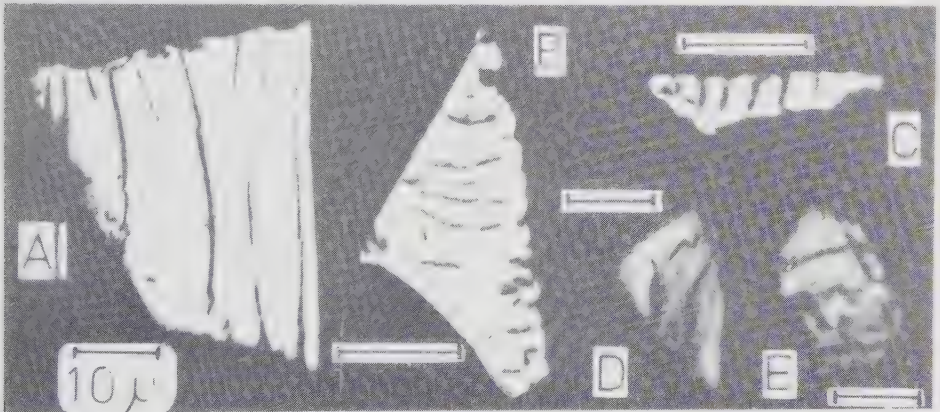


Abb.9.5 Bereichsstrukturen auf isolierten synthetischen Titanomagnetit-Teilchen mit hohem Ti-Gehalt (teilweise dotiert mit Al und Mg).

B,C,D: TM72, A,E: AMTM4/2.5/62 (Erklärung in Tabelle 1)

In Abb.9.6 sind für das Teilchen von Abb.9.5 E die Wandpositionen bei verschiedenen äusseren Feldern während des Hysteresedurchlaufs skizziert. An dieser Stelle seien die Kriterien ge-

nannt, nach denen die Magnetisierungsrichtung in den Domänen festgelegt wurden:

- In äusseren Feldern wachsen die Bereiche, deren Magnetisierung eine grössere Komponente in Richtung des äusseren Feldes besitzt.
- Die Magnetisierung der Domänen ist so gerichtet, daß der Übergang von einem Weiß'schen Bezirk zum benachbarten streufeldfrei erfolgt (nicht immer vollkommen möglich).



Abb.9.6 Domänenstrukturen des Teilchens von Abb.9.5 E beim Hysteresedurchlauf.

Magnetfelder alle parallel zur Anschliff-Fläche.

Am Beginn des Versuches wurde die Probe in einem Feld von $\tilde{H}_{\max} = 40 \text{ kAm}^{-1}$ (500 Oe) entmagnetisiert.

Die Magnetisierungsrichtung der Domänen wird für die Hysteresemessungen als richtungsmässig konstant vorausgesetzt. Dies ist in Wirklichkeit sicher nicht der Fall (gebogene Wände).

Addiert man jeweils die Flächen $F \rightarrow$ und $F \leftarrow$ der den beiden antiparallelen Magnetisierungsrichtungen zugeordneten Weiß'schen Bezirke (durch Ausplanimetrierung der Flächen), so erhält man eine Flächenhysterese

$$(7) \quad (\Delta F/F) = ((F \rightarrow) - (F \leftarrow)) / ((F \rightarrow) + (F \leftarrow))$$

als Funktion des äusseren Magnetfeldes H . Das Ergebnis für das Teilchen von Abb.9.6 ist in Abb.9.7 dargestellt. Hieraus lässt sich trotz aller Unzulänglichkeiten (Vereinfachung eines dreidimensionalen Problems auf ein zweidimensionales, Ungenauigkeiten in der Interpretation der Bereichsstrukturen, z.B. durch Extrapolation der Bitterstreifen zum Kornrand hin) dieser Methode zumindest die Grössenordnung für die Koerzitivkraft H_C angeben ($\approx 500 \text{ Am}^{-1} \approx 6 \text{ Oe}$).

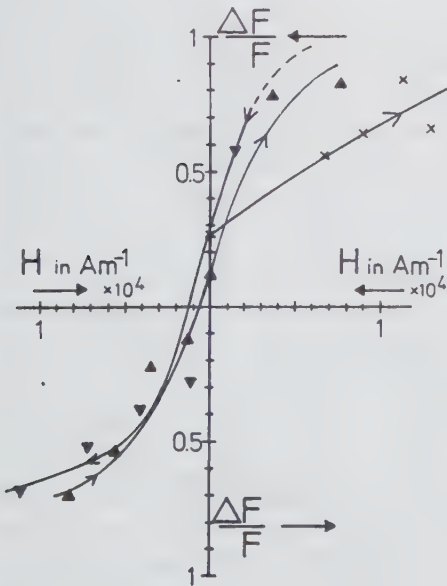


Abb.9.7 Flächenhysterese, ermittelt aus den Bereichsstrukturen des Teilchens in Abb.9.6.

- x Neukurve
- ▼ Feldstärke von $H_{\max} \leftarrow$ bis $H_{\max} \rightarrow$
- ▲ Feldstärke von $H_{\max} \rightarrow$ bis $H_{\max} \leftarrow$

Für 9 Teilchen wurde auf diese Weise H_C ermittelt und in Abb.9.8 gegen den Korndurchmesser d (Durchmesser eines flächengleichen Kreises) aufgetragen. Alle Werte liegen zwischen $\approx 150 \text{ Am}^{-1}$ ($\approx 2 \text{ Oe}$) und $\approx 650 \text{ Am}^{-1}$ ($\approx 8 \text{ Oe}$). Die vermeintliche Zunahme von H_C mit fallender Korngrösse ist trügerisch, die Fehlergrenzen in diesem Versuch verbieten eine derartige Folgerung. Dagegen fällt der grosse Unterschied zu den an synthetischem TM40 makroskopisch gemessenen H_C -Werten auf, die etwa 20-fach höher liegen (Day, 1977). Eine Erklärung für diese Diskrepanz kann gegeben werden, wenn man annimmt, daß bei Ti-reichen Titanomagnetiten einfache Domänenstrukturen nur unter Abwesenheit merklicher innerer Spannungen entstehen, und höhere Koerzitivkräfte in Zonen mit höheren inneren Spannungen, wo komplizierte Domänenstrukturen gebildet werden, zu suchen sind. Diese Erkenntnis ist eine Bestätigung des qualitativen Resultats von Kap. 9.1.

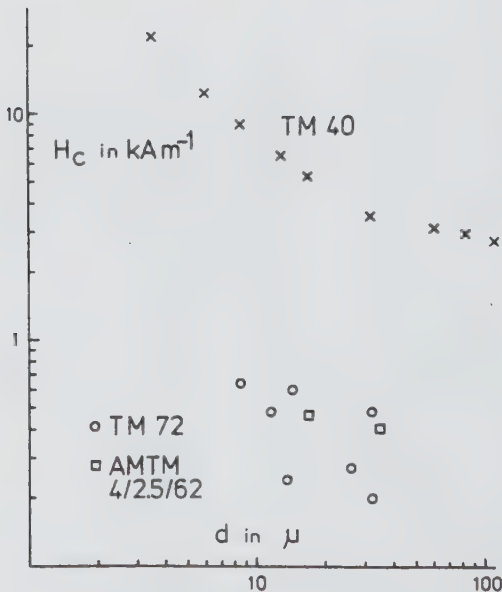


Abb.9.8 Koerzitivkräfte in Abhängigkeit vom Korndurchmesser d . Die Werte für TM72 und AMTM4/2.5/62 stammen von den Messungen der Flächenhysterese, die Daten für TM40 sind einer Arbeit von Day (1977) entnommen und wurden makroskopisch gemessen.

9.4 Thermoremanente Magnetisierung

Die Domänenbeobachtungen beim Erwerb einer TRM sollen folgende Fragen klären:

- Ist die Vorzugsrichtung der Magnetisierung abhängig von der Richtung des TRM-erzeugenden Feldes?
- Kann die Stabilität der TRM mit Blockungen der Wandpositionen erklärt werden?

Zur Erzeugung der TRM diente ein Rohrofen mit bifilarer Heizwicklung, in dem die Probe gerichtet zum TRM-erzeugenden Feld einjustiert werden konnte. Die Erdfeldkompensation erfolgte mit einem Helmholtzspulensystem. Alle Versuche wurden an polykristallinen Proben mit einem Ti-Gehalt entsprechend $x = 0.72$ ($T_C = 58^\circ\text{C}$) durchgeführt. Der in Abb.9.9 gezeigte Kristallit ist von den umgebenden Kristalliten deutlich abgegrenzt und kann daher als isoliert betrachtet werden, wenn man von der magnetostatischen Wechselwirkung mit den Streufeldern der Nachbarn absieht, deren Summe sicher aber klein gegenüber dem äusseren Feld ist.

Die Beispiele in Abb.9.9 beantworten die eingangs gestellte erste Frage. Die Domänenstrukturen der TRM in drei orthogonalen Richtungen entsprechen einander in der Richtung ihrer spontanen Magnetisierung der Weiß'schen Bezirke, wenn man annimmt, daß ein solcher Schluß aus den sehr ähnlichen Bereichskonfigurationen gezogen werden kann. Die Lage der Blochwände, die Anzahl und Grösse der Domänen können variieren.

Diese Aussagen gelten jedoch nur für die signifikanten Domänenstrukturen (Wandstrukturen nach Punkt (1) in Abb.9.3), die spannungsbedingten, engmaschigen Bereiche (Wandstrukturen nach Punkt (2) in Abb.9.3) bleiben zwar an gleicher Stelle lokalisiert, verändern aber deutlich ihre Wandkonfigurationen (Abb.9.9 unten).

Durch Ausplanimetrierung der Flächen (vergleiche Kap. 9.3) wurde versucht, die TRM in Abhängigkeit vom TRM-erzeugenden Feld H_{TRM} quantitativ zu erfassen. Dabei sind nur die Hauptdomänen berücksichtigt, die Wände werden zum Kornrand hin

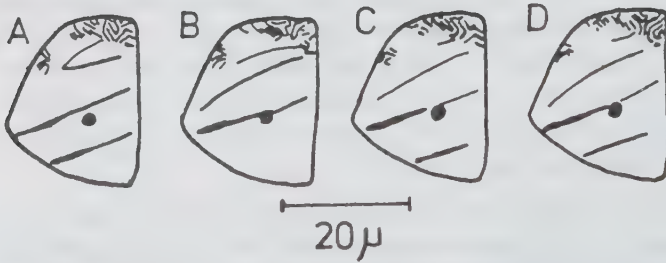
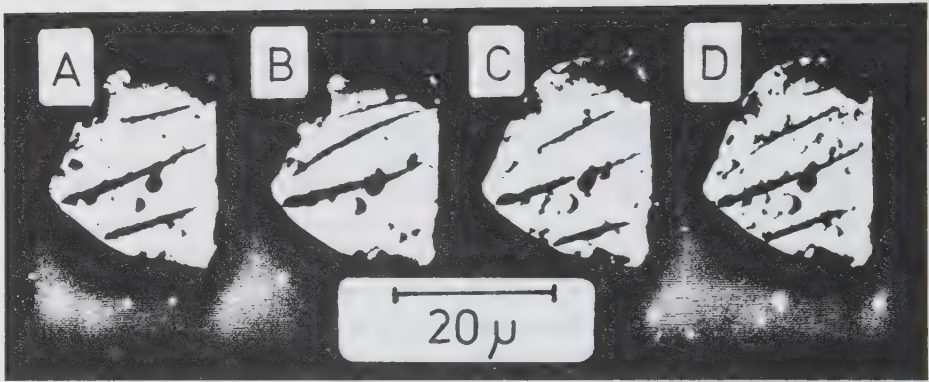


Abb.9.9 Bereichsstrukturen nach Erzeugung einer TRM auf einem deutlich abgesetzten Kristalliten im polykristallinen Material TM72.

A: $H_{TRM} = 0$, B: $H_{TRM} = 3.2 \text{ kAm}^{-1}$ (40 Oe) $\leftarrow$, C: $H_{TRM} = 3.3 \text{ kAm}^{-1}$ (40 Oe) $\downarrow$, D: $H = 1.6 \text{ kAm}^{-1}$ (20 Oe) $\odot$.
Richtung von H_{TRM} stets parallel oder senkrecht zu Anschliff-
fläche.

extrapoliert. Bei der Angabe der Feldstärke bleibt zu bedenken, daß das innere Feld H_i im Kristalliten sich errechnet durch:

$$(8) \quad \vec{H}_i = \vec{H}_{TRM} - N \cdot \vec{M}_{TRM} + \sum_n \vec{H}_n$$

$\sum_n \vec{H}_n$ ist das Streufeld der Nachbarkristallite. Wie vorher bereits gesagt wurde, kann deren Summe in erster Näherung als null betrachtet werden.

Abb.9.10 zeigt eine Nachzeichnung der Ergebnisse für verschiedene Feldstärken von H_{TRM} in zwei zueinander senkrechten Rich-

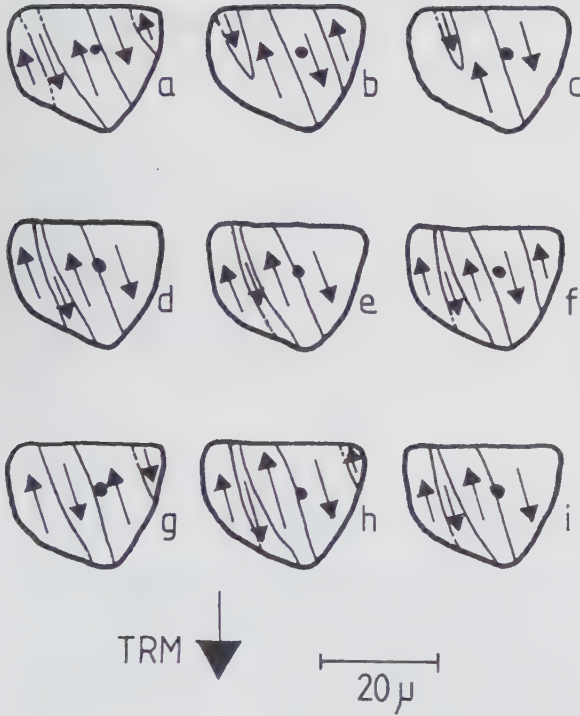
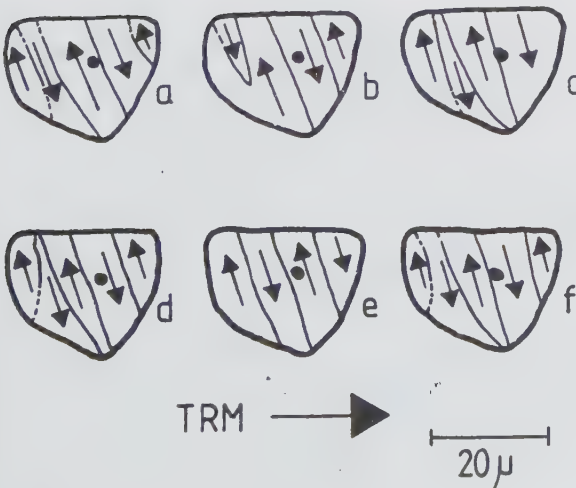


Abb.9.10 Bereichsstrukturen auf dem Titanomagnetitkorn von Abb.9.9 (TM72) nach Erzeugung einer TRM in Feldern verschiedener Richtung und Stärke.

- a: Wechselfeldentmagnetisiert in $H_{\max} = 40 \text{ kAm}^{-1}$ (500 Oe)
- b: $H_{\text{TRM}} = 0$
- c: $H_{\text{TRM}} = 160 \text{ Am}^{-1}$ (2 Oe)
- d: $H_{\text{TRM}} = 400 \text{ Am}^{-1}$ (5 Oe)
- e: $H_{\text{TRM}} = 800 \text{ Am}^{-1}$ (10 Oe)
- f: $H_{\text{TRM}} = 1.2 \text{ kAm}^{-1}$ (15 Oe)
- g: $H_{\text{TRM}} = 1.6 \text{ kAm}^{-1}$ (20 Oe)
- h: $H_{\text{TRM}} = 2.4 \text{ kAm}^{-1}$ (30 Oe)
- i: $H_{\text{TRM}} = 3.2 \text{ kAm}^{-1}$ (40 Oe)



- a: Wechselfeldentmagnetisiert in $H_{\max} = 40 \text{ kAm}^{-1}$ (500 Oe)
- b: $H_{\text{TRM}} = 0$
- c: $H_{\text{TRM}} = 400 \text{ Am}^{-1}$ (5 Oe)
- d: $H_{\text{TRM}} = 800 \text{ Am}^{-1}$ (10 Oe)
- e: $H_{\text{TRM}} = 1.6 \text{ kAm}^{-1}$ (20 Oe)
- f: $H_{\text{TRM}} = 3.2 \text{ kAm}^{-1}$ (40 Oe)

Richtung von H_{TRM} stets parallel zur Anschliff-Fläche.

tungen. Für die angegebenen Richtungen der spontanen Magnetisierung in den Weiß'schen Bezirken gelten wieder die in Kap. 9.3 aufgeführten Kriterien.

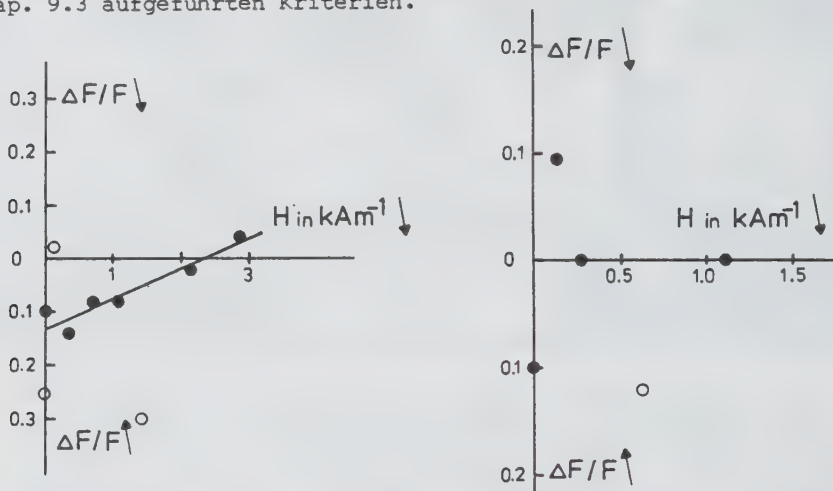


Abb.9.11 Relative Flächenanteile $\Delta F/F$ der Bereichsstrukturen von Abb.9.10 als Funktion des TRM-erzeugenden Feldes (Komponente parallel zur spontanen Magnetisierung in den Domänen). Die linke Abbildung gilt für die Richtung $\downarrow$, die rechte für die Richtung $\rightarrow$ von H . Die schrägen Pfeile sollen die Richtung der spontanen Magnetisierung in den Domänen andeuten (in Bezug auf die Orientierung des Teilchens in Abb.9.10).

● Ähnliche Bereichskonfigurationen.

○ Bereichskonfigurationen von abweichender Art.

Trägt man $\Delta F/F$ als Funktion der Komponente von H_{TRM} ($=:H \downarrow$ in Abb.9.11) in Richtung der Magnetisierung der Domänen auf, so läßt sich kein eindeutiger Zusammenhang feststellen (Abb.9.11). Lediglich in der linken Abbildung kann man einen relativen Flächenzuwachs der energetisch günstig orientierten Bereiche beobachten, sofern man die in der Form stärker abweichenden Bereichskonfigurationen b,c,g (Abb.9.10) nicht berücksichtigt. Mit der Definition

$$(9) \quad \Delta F/F - \Delta F/F_0 (H_{\text{TRM}} = 0) =: M_{\text{TRM}}/M_S$$

ergibt sich bei linearer Abhängigkeit für M_{TRM} ($H = 40 \text{ Am}^{-1} \approx 0.5 \text{ Oe}$) aus Abb.9.11 links:

$$(10) \quad M_{\text{TRM}} (H = 40 \text{ Am}^{-1}) = 0.0022 \cdot M_S$$

Mit $M_s = 80 \text{ kAm}^{-1}$ ($80 \text{ kAm}^{-1} = 80 \text{ Gauss}$), einem Erzgehalt von 5% und Gleichverteilung der Vorzugsrichtungen (Faktor 1/3) errechnet sich für M_{TRM} eines Basalts:

$$M_{\text{TRM}} = 2.9 \text{ Am}^{-1} \text{ (290 } \gamma \text{)}$$

Zwar ist dies ein durchaus sinnvoller Wert, jedoch spricht der folgende Entmagnetisierungsversuch einer TRM (erzeugt in $H_{\text{TRM}} = 1.2 \text{ kAm}^{-1} = 15 \text{ Oe}$) gegen die Gültigkeit der Beziehung (10). Die Probe wurde nach Erzeugung der TRM in Wechselfeldern von $\tilde{H}_{\text{max}} = 0.8, 2.4, 4.8, 8.0$ und 16.0 kAm^{-1} (10, 30, 60, 100, 200 Oe) sukzessive abmagnetisiert. Die Domänenstrukturen bleiben ähnlich (Abb.9.12), jedoch ergibt sich bei $\Delta F/F$ ($\tilde{H}_{\text{max}}$) kein plausibler Zusammenhang (Abb.9.13), die Werte streuen scheinbar willkürlich.

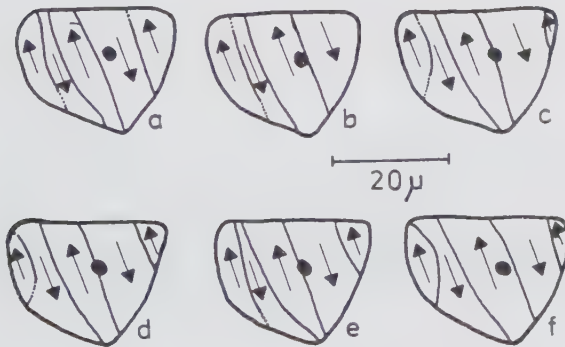


Abb.9.12 Bereichsstrukturen auf dem Kristallit von Abb.9.9 (TM72) bei Wechselfeldentmagnetisierung einer TRM mit $H_{\text{TRM}} = 1.25 \text{ kAm}^{-1}$ (15 Oe) ↓.
a: TRM-Zustand
b: $\tilde{H}_{\text{max}} = 0.8 \text{ kAm}^{-1}$ (10 Oe)
c: $\tilde{H}_{\text{max}} = 2.4 \text{ kAm}^{-1}$ (30 Oe)
d: $\tilde{H}_{\text{max}} = 4.8 \text{ kAm}^{-1}$ (60 Oe)
e: $\tilde{H}_{\text{max}} = 8.0 \text{ kAm}^{-1}$ (100 Oe)
f: $\tilde{H}_{\text{max}} = 16.0 \text{ kAm}^{-1}$ (200 Oe)

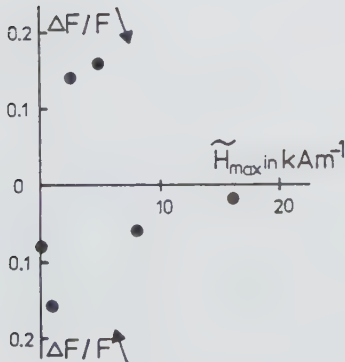


Abb.9.13 $\Delta F/F$ als Funktion der Maximalfeldstärke $\tilde{H}_{\text{max}}$ bei Wechselfeldentmagnetisierung (nach Abb.9.12) der TRM von Abb.9.12 a.

Am Ende dieses Kapitels bleibt ein weiteres Mal die Erkenntnis, daß signifikante Domänenwände (vergleiche Strukturen (1) in Abb.9.3) in äusseren Feldern zu leicht beweglich sind, um Blockungen der Wandpositionen für die stabilen Anteile einer TRM verantwortlich machen zu können.

10. Untersuchung der Druckabhängigkeit von Bereichsstrukturen synthetischer und natürlicher Ti-reicher Titanomagnetite

10.1 Theoretische Vorbetrachtungen

Die Vorzugsrichtung der Magnetisierung ist im Idealfall durch die Kristallanisotropie bestimmt (von der Formanisotropie sei hier abgesehen). Durch Spannungen kann jedoch die Vorzugsrichtung verändert werden, sie ergibt sich als Richtung der minimalen Gesamtenergie aus der Summe der

- Kristallanisotropieenergie (pro Vol.)

$$(11) \quad E_K = K_1 \cdot (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 \cdot \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2$$

und der

-Spannungsanisotropieenergie (pro Vol.)

$$(12) \quad E_\sigma = -(3/2) \cdot \sigma \cdot [\lambda_{100} \cdot (\alpha_1^2 \gamma_1^2 + \alpha_2^2 \gamma_2^2 + \alpha_3^2 \gamma_3^2) + \lambda_{111} \cdot (2\alpha_1 \alpha_2 \gamma_1 \gamma_2 + 2\alpha_2 \alpha_3 \gamma_2 \gamma_3 + 2\alpha_3 \alpha_1 \gamma_3 \gamma_1)]$$

für homogene Spannung σ . $\sigma < 0$ bedeutet dabei eine Druckspannung, α_i sind die Richtungs cosini des Magnetisierungsvektors, γ_i die der Richtung der Spannung, beide in Bezug auf die kristallographischen Hauptachsen.

Für einfachste Abschätzungen der Spannungsempfindlichkeit genügt es E_K mit

$$(13) \quad E_K = |K_1/3|$$

und E_σ mit

$$(14) \quad E_\sigma = (3/2) |\lambda_s \cdot \sigma|$$

abzuschätzen.

Messungen von K und λ für Titanomagnetite sind meines Wissens bisher nur von Syono (1965) durchgeführt worden (Abb.10.1).

In Abb.10.2 ist das Verhältnis E_σ/E_K für $\sigma = 50$ MPa (0.5 kbar) bzw. die für $E_\sigma = E_K$ erforderliche Spannung gegen den Ti-Gehalt aufgetragen ($T = 290$ K). Man erkennt eine deutliche Zunahme des Einflusses von E_σ für hohen Ti-Gehalt. Bei $x = 0.60$, der typischen Zusammensetzung der Titanomagnetite in tholeiitischen

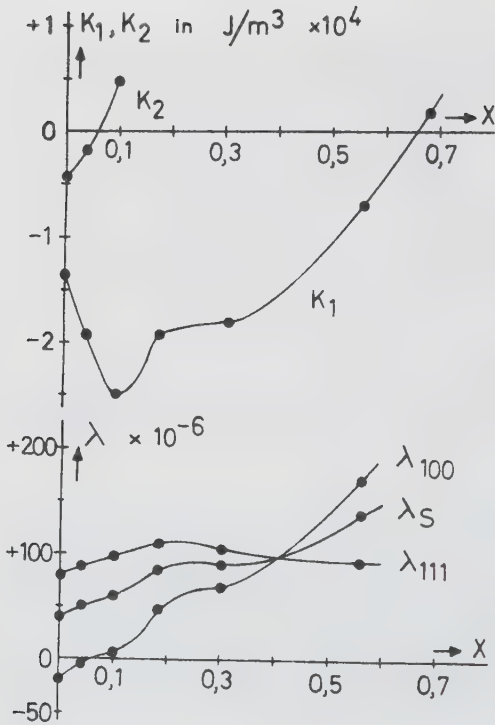


Abb.10.1 Kristallanisotropiekonstante K_1 (und K_2) und Magnetostraktionskonstanten λ_{100} , λ_{111} und λ_S in Abhängigkeit vom Ti-Gehalt x (290 K).

(Nach Syono, 1965)

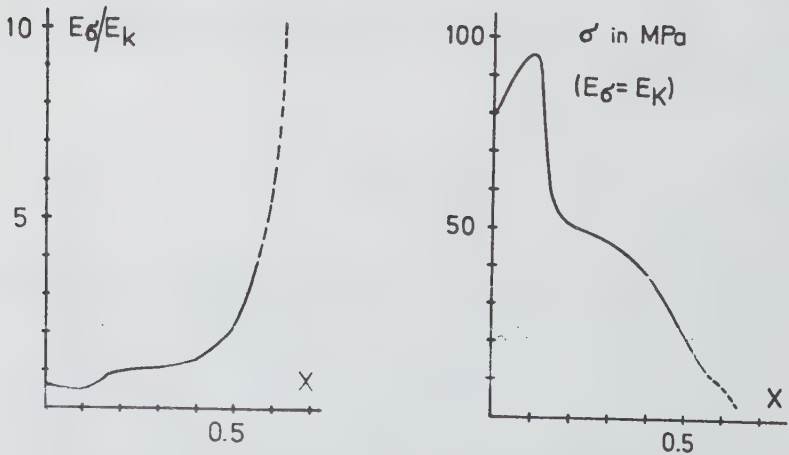


Abb.10.2 Verhältnis $E\sigma/E_K$ ($E\sigma$, E_K nach Gleichungen (14) und (15)) für $\sigma = 50 \text{ MPa}$ (0.5 kbar) und erforderliche Spannung σ für $E\sigma = E_K$ in Abhängigkeit vom Ti-Gehalt x (290 K).

Basalten, sind demnach bereits bei Spannungen von weniger als 10 MPa (100 bar) merkliche Beeinflussungen der Domänenstruktur zu erwarten.

10.2 Versuchsaufbau

In Abb.10.3 ist die benutzte Apparatur abgebildet. Das Mikroskop ist auf einem Trägertisch fest montiert und mit diesem gegen die Presse vertikal und horizontal bewegbar. Feldspulen ermöglichen magnetische Felder parallel und senkrecht zur Druckrichtung, jeweils in der Ebene der beobachteten Probenoberfläche. Die Qualität der Fotografien ist durch die geringfügigen Vibrationen des Mikroskop-Trägertisches leider etwas vermindert.

Die Proben selbst wurden zunächst in Scheiben geschnitten und anschliessend auf $+ 5 \mu$ genau planparallel geschliffen.

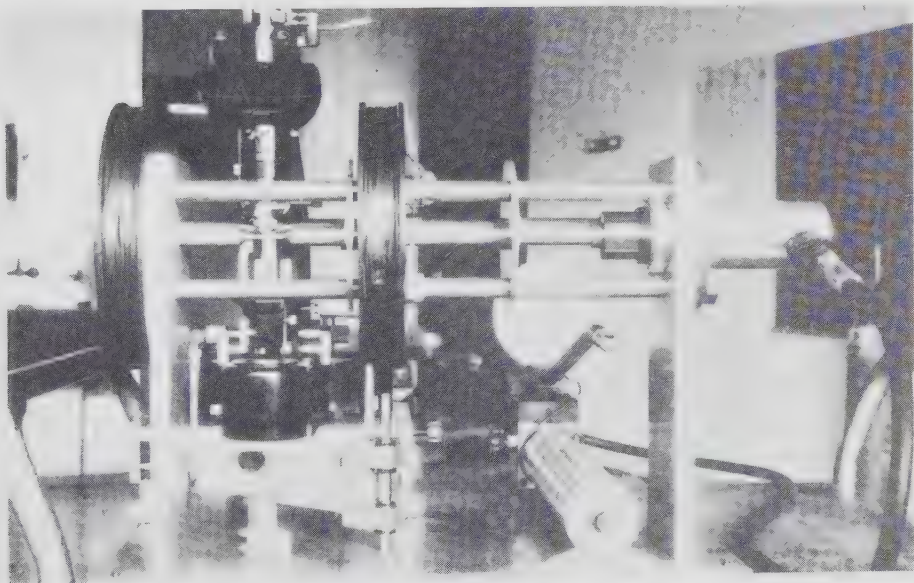


Abb.10.3 Apparatur zur Beobachtung von Bereichsstrukturen unter einaxialen Druckspannungen.

Zwischenlagen von beispielsweise Kupfer zwischen Probe und Druckstempel oder auch die Anwendung von Schmiermitteln bringen nach Zinßer (1970) keine Verbesserung der Homogenität von σ , sie wurden deshalb auch nicht verwendet.

Mit der Apparatur ist es möglich, Bereichsstrukturen unter einaxialen Druckspannungen zu beobachten. Der Betrag des Drucks wird mit einem Manometer gemessen. In den Kapiteln 10, 11 und 12 wird der Betrag der Spannungen nur noch in SI-Einheiten (Pa) angegeben. Zur Umrechnung in die gebräuchliche Einheit bar gilt:

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2 = 10^{-5} \text{ bar}$$

10.3 Frühere Untersuchungen

An Titanomagnetiten wurden meines Wissens bisher noch keine Domänenbeobachtungen unter Einwirkung äusserer Spannungen durchgeführt. Dagegen liegen für Magnetiteinkristalle derartige Untersuchungen vor (Soffel, 1966, Bogdanov und Vlasov, 1966, Kean et al. (1976).

Abb.10.4 zeigt 180° -Wände auf einer (110)-Fläche mit den [111]-Richtungen als Vorzugsrichtungen der spontanen Magnetisierung. Die Oberfläche enthält insgesamt 4 leichte Richtungen. Eine Druckspannung parallel zur Magnetisierungsrichtung in den Domänen bewirkt zunächst Wandbewegungen (b) und bei höheren Drucken eine Umorientierung in die 71° zum Druck geneigten anderen leichten Richtungen (c,d). Zur Rotation der Domänen senkrecht zur Spannung müßte diese noch weiter erhöht werden (Für $\lambda > 0$ ist die Magnetisierungsrichtung senkrecht zur Druckspannung energetisch begünstigt).

Soffel (1966) bestimmte experimentell die Grösse der durch die mechanische Politur verursachten Oberflächenspannungen und erhielt als Ergebnis

$$\sigma_{\text{pol}} = 250 \text{ MPa}$$

Dieses Resultat ist von Wichtigkeit, weil dadurch ein Kriterium gegeben wird, mit dem Polierspannungen von "echten" inneren Spannungen unterschieden werden können. Bleibt man mit der äusseren einaxialen Spannung deutlich unterhalb von 250 MPa, so

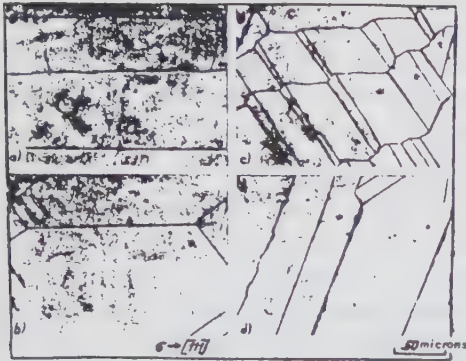


Abb.10.4 Veränderungen der Bereichsstrukturen auf einer (110)-Fläche von Magnetit bei Einwirkung einer äusseren einaxialen Spannung in [111]-Richtung.

a: $\sigma = 0$, b: $\sigma = 51$ MPa, c: $\sigma = 82$ MPa, d: $\sigma = 85$ MPa



Vorzugsrichtungen

(Aus Bogdanov und Vlasov, 1966)

dürfen Mäanderstrukturen keine wesentlichen Veränderungen zeigen.

10.4 Experimentelle Ergebnisse

Schwierigkeiten bei der Versuchsdurchführung bereitete das Porenvolumen der synthetischen Proben (5% bis 36%). Dadurch wird die maximal mögliche Druckspannung auf etwa 50 MPa begrenzt, in wenigen Fällen sind etwa 80 MPa möglich. Einige Proben mit extrem hoher Porosität wie beispielsweise die Probe TM72 (Porenvolumen 36%) eigneten sich überhaupt nicht für die Druckuntersuchungen. Ausserdem muß damit gerechnet werden, daß insbesondere durch grosse Poren die Richtung der äusseren einaxialen Spannung im Innern der Probe umgelenkt wird, und damit nicht abschätzbare Inhomogenitäten in Richtung und Betrag entstehen.

Die Druckversuche sollen zur Klärung der folgenden beiden Fragen beitragen:

- Wie verhalten sich die - in Kap. 8 beschriebenen - verschiedenen Elemente von Bereichsstrukturen bei äusseren, einaxialen Druckspannungen σ_a ?
- Wie groß ist der Betrag der inneren Spannungen σ_i in den typischen Spannungszonen?

Die synthetischen Proben TM60, TM75, ATM20/62 und MTM20/62 (Erklärung der Abkürzungen in Kap. 5, Tabelle 1) werden als Gesamtheit untersucht, eine Differenzierung würde weitaus umfangreichere Beobachtungen voraussetzen. Versuche an natürlichem Material werden anhand des Basalts TR beschrieben.

Unter der Einwirkung einer einaxialen Druckspannung auf energetisch ungünstig orientierte Domänen sind theoretisch drei verschiedene Prozesse denkbar, die ihrerseits wiederum in zwei Möglichkeiten aufspalten, je nachdem ob die Kristallanisotropie eine dominante Rolle spielt oder nicht. In Abb.10.5 sind diese sechs vorstellbaren Prozesse skizziert. Möglicherweise erfolgt bei Drucksteigerung zunächst eine Spinrotation in den Weiß'schen Bezirken ohne Wandverschiebungen, bis die Wände sich schließlich auflösen und in einer energetisch günstigen Richtung neu formiert werden (Fall a). Zum zweiten ist der Übergang in eine energetisch günstige Richtung auch durch Rotation der Domänen als Gesamtheit denkbar (Fall b). Der dritte in Frage kommende Fall besteht in der Keimbildung günstig orientierter Bereiche, die allmählich wachsen und schließlich den gesamten Kristalliten einnehmen (Fall c). Solange die Kristallanisotropie über die Spannungsanisotropie dominiert, liegt die Magnetisierungsrichtung in den Domänen in einer leichten Richtung (unterer Teil der Abb.10.5). Für diesen Fall kommt als Möglichkeit nur der Fall c ernsthaft in Frage, bei a und b sind Drehprozesse enthalten, die einen hohen Betrag an Kristallanisotropieenergie bedeuten. Für $\lambda > 0$ - wie im Fall der Titanomagnetite - liegt die Vorzugsrichtung der Magnetisierung bei genügend hohen äusseren einaxialen Druckspannungen senkrecht zu diesen.

In Abb.10.6 sei die Aufmerksamkeit auf die markanten 180° -Wände in der Bildmitte (Umfeld der auffallenden grossen Pore) gelenkt. Schon bei Drucken unterhalb 10 MPa beginnt sich die Domänenstruktur grundlegend zu verändern. Man beobachtet ein uneinheitliches Verhalten. Die Bitterstreifen auf der linken Bildseite werden bei Drucksteigerung - in der wandfreien Zone beginnend und nach "oben hin" fortschreitend - zunächst aufgelöst, die wandfreie Zone wird allmählich grösser.

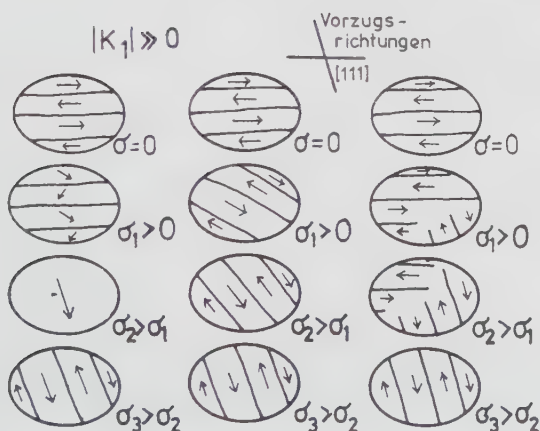
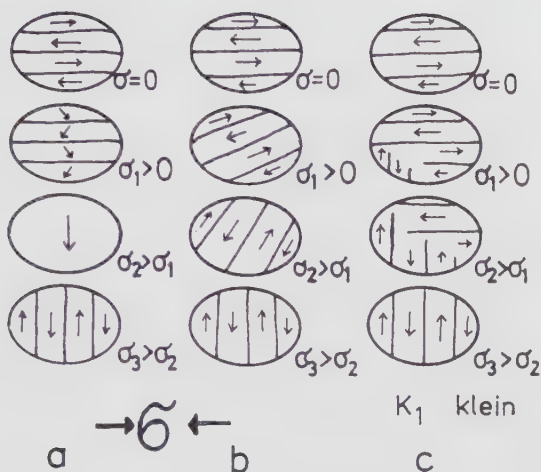


Abb.10.5 Theoretisch denkbare Veränderungen der Bereichsstrukturen bei Einwirkung äusserer Druckspannungen (positive Magnetostruktionskonstante) für vernachlässigbare Kristallanisotropie (oben) und $K \gg 0$ (unten).

Dieser Zustand ist bei gleichbleibender Spannung stabil. Bei weiterer Druckerhöhung bilden sich Domänenwände in einer energetisch günstigen Richtung (senkrecht zum Druck) neu aus (C). Vorzugsrichtungen aufgrund der Kristallanisotropie scheinen



Abb.10.6 Bereichsstrukturen auf polykristallinem ATM20/62 (Erklärung in Tabelle 1) bei einaxialen Druckspannungen σ_a .
A: $\sigma_a = 0$, B: $\sigma_a = 15.5$ MPa, C: $\sigma_a = 25.5$ MPa, D: $\sigma_a = 0$.

keine Rolle zu spielen (im Gegensatz zu Magnetit, siehe Kap.10.3), der Winkel zwischen den mittleren Richtungen der Wände bei $\sigma_a = 0$ und $\sigma_a = 25.5$ MPa (A,C) beträgt etwa 40° und ist von den in Frage kommenden 71° oder 109° -Winkeln (vielleicht auch 90° falls $K_1 > 0$ sein sollte; für ATM20/62 ist über K_1 nichts bekannt) deutlich verschieden.

"Rechts" der Pore erfolgt eine sukzessive Drehung der Wände (B,C) unter teilweiser Auflösung der Bitterstreifen (C). Die Stabilität der Domänenstruktur nimmt von der "Bildmitte" nach "oben hin" zu. Auch bei $\sigma_a = 25.5$ MPa verbleiben wandfreie Zonen. Die Rücknahme des Drucks auf null (D) läßt die ursprüngliche Form der Bereichsstrukturen wieder entstehen.

In Abb.10.7 ist ein weiteres Beispiel für die Auflösung energetisch ungünstig orientierter Wände bei wachsendem Druck zu sehen. Wiederum beginnen die Wände bereits auf Spannungen unterhalb 10 MPa zu reagieren, bei $\sigma_a = 12.5$ MPa (B) erkennt man die ursprünglich kräftigen Wandstrukturen nur



Abb.10.7 Bereichsstrukturen auf polykristallinem ATM20/62 (Erklärung in Tabelle 1) unter einaxialen Druckspannungen $\rightarrow \sigma_a \leftarrow$.
A: $\sigma_a = 0$, B: $\sigma_a = 12.5$ MPa, C: $\sigma_a = 22$ MPa, D: $\sigma_a = 0$.

noch schwach, die Position der Wände bleibt jedoch bis zur vollständigen Auflösung (C) erhalten. Der Prozess ist wiederum weitgehend reversibel (D).

In Abb.10.8 gilt die Aufmerksamkeit den schwach ausgeprägten Bereichsstrukturen in der "Bildmitte" (grosser Wandabstand). Wie bereits gehabt werden die Bitterstreifen mit Drucksteigerung schwächer (B), bis sie bei etwa 15 MPa verschwunden sind. Bei $\sigma_a = 20.5$ MPa (C) entstehen Wandkeime in einer energetisch günstigen Orientierung, die zunächst nur schwach ausgeprägt und auf engem Raum lokalisiert sind, bei weiterer Spannungserhöhung sich ausdehnen und kräftiger werden, dabei aber auch ihre Position verändern (D). Bei Rücknahme des Drucks auf null wird die Ausgangssituation nur teilweise wieder hergestellt (D). Eine Zone, auf der ursprünglich Wandstrukturen zu beobachten waren, bleibt jetzt frei von Bitterstreifen.

Abb.10.9 ist ein Beispiel für wenig ausgeprägte 180° -Wände, denen eine feine Unterstruktur überlagert ist (A). Die Orientierung der 180° -Wände ist bezüglich der Richtung der äusseren Spannung eine energetisch bevorzugte Richtung. Mit steigendem Druck treten sie immer deutlicher hervor, während die Feinstruktur verschwindet (B).

Auf dem Kristallit in Abb.10.10 sind bei $\sigma_a = 0$ ausschliesslich Spannungsstrukturen zu sehen. Durch genügend hohen einaxialen Druck wird der innere Spannungszustand deutlich überdeckt und dadurch eine weitgehend homogene Vorzugsrichtung der spontanen Magnetisierung geschaffen. Eine kleine Restzone mit inneren Spannungen verbleibt am "unteren Rand" des Kornes. Hier ist $\sigma_i > \sigma_a$.

Sehr aussagekräftig sind die beiden Beispiele in den Abb.10.11 und 10.12. In beiden Fällen erkennt man im Ausgangszustand zwar eine Tendenz der Wandorientierungen senkrecht zur späteren Druckrichtung, jedoch gibt ein stark inhomogenes inneres Spannungsfeld Anlaß zur Ausbildung komplizierter Bereichsstrukturen. Bei steigender Druckspannung beobachtet man eine fortschreitende Homogenisierung, die immer grösseren Raum erfaßt (Abb.10.11 B-E, Abb.10.12 B,C). Nimmt man an, daß die

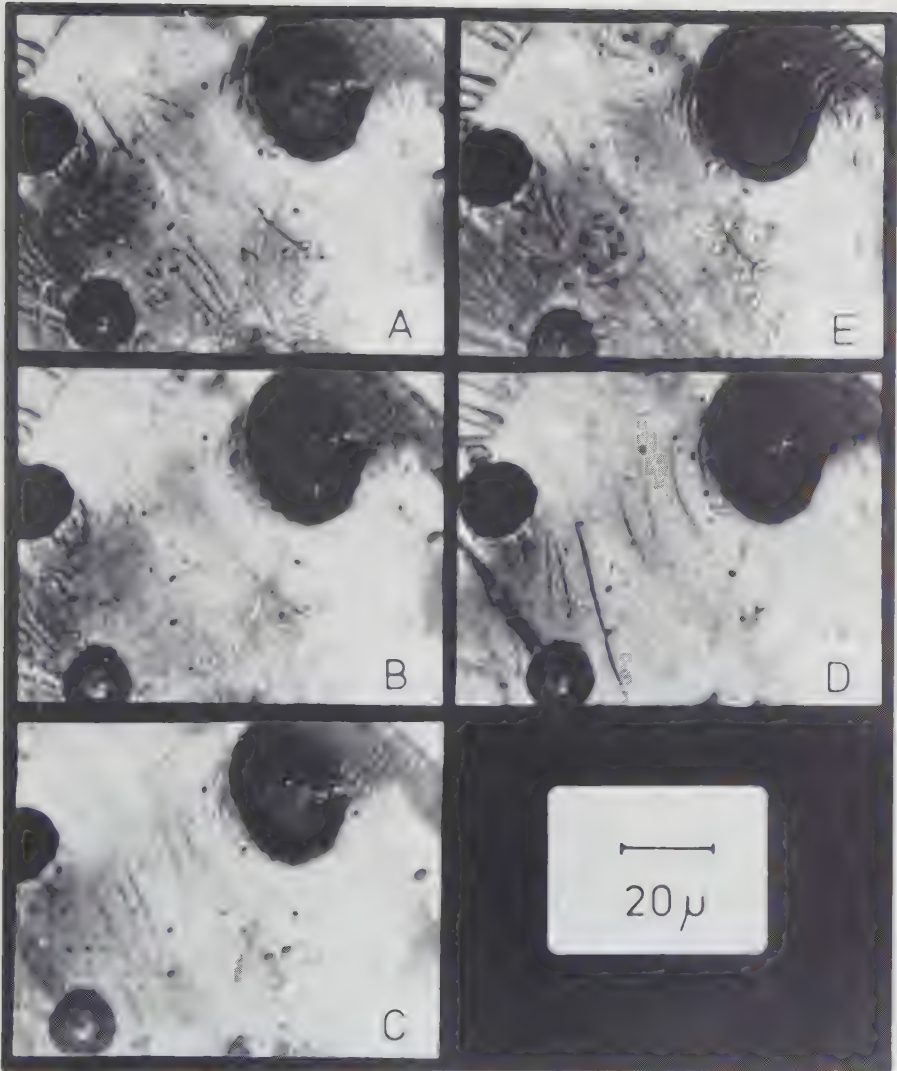


Abb. 10.8 Bereichsstrukturen auf polykristallinem ATM20/62 (Erklärung in Tabelle 1) unter einaxialen Druckspannungen $\rightarrow \sigma_a \leftarrow$.
A: $\sigma_a = 0$, B: $\sigma_a = 13 \text{ MPa}$, C: $\sigma_a = 20.5 \text{ MPa}$, D: $\sigma_a = 31 \text{ MPa}$,
E: $\sigma_a = 0$.

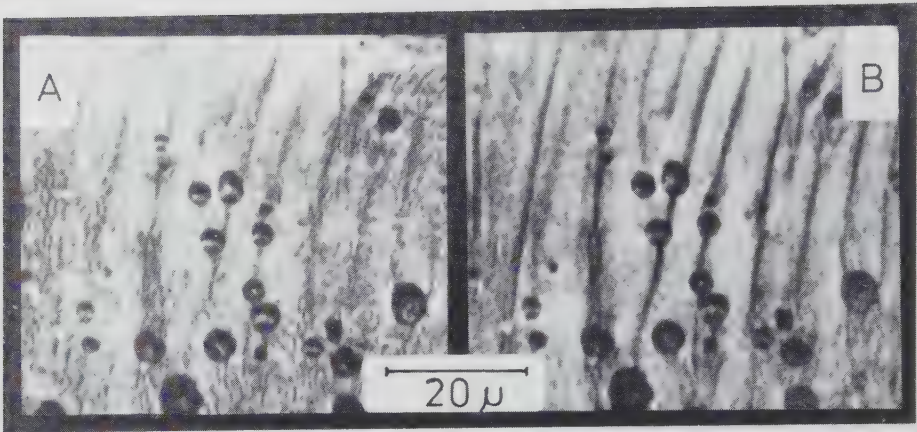


Abb. 9.9 Bereichsstrukturen auf polykristallinem TM75 unter
einaxialen Druckspannungen $\rightarrow \sigma_a \leftarrow$.
A: $\sigma_a = 0$, B: $\sigma_a = 88$ MPa.

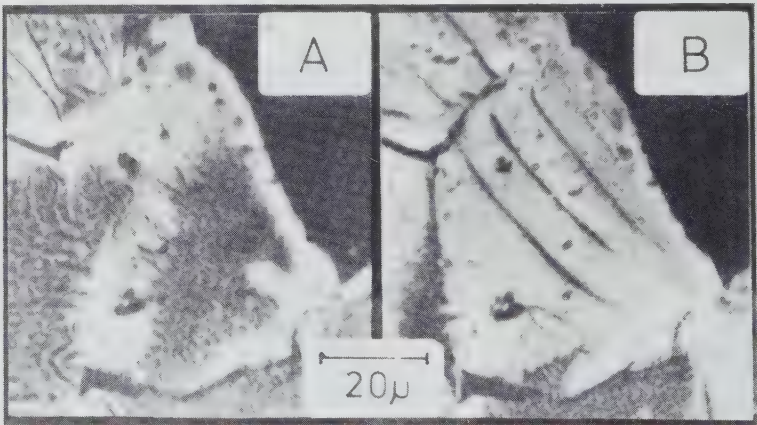


Abb.10.10 Bereichsstrukturen auf polykristallinem MTM20/62
(Erklärung in Tabelle 1) unter einaxialen Druckspannungen $\rightarrow \sigma_a \leftarrow$.
A: $\sigma_a = 0$, B: $\sigma_a = 60$ MPa.

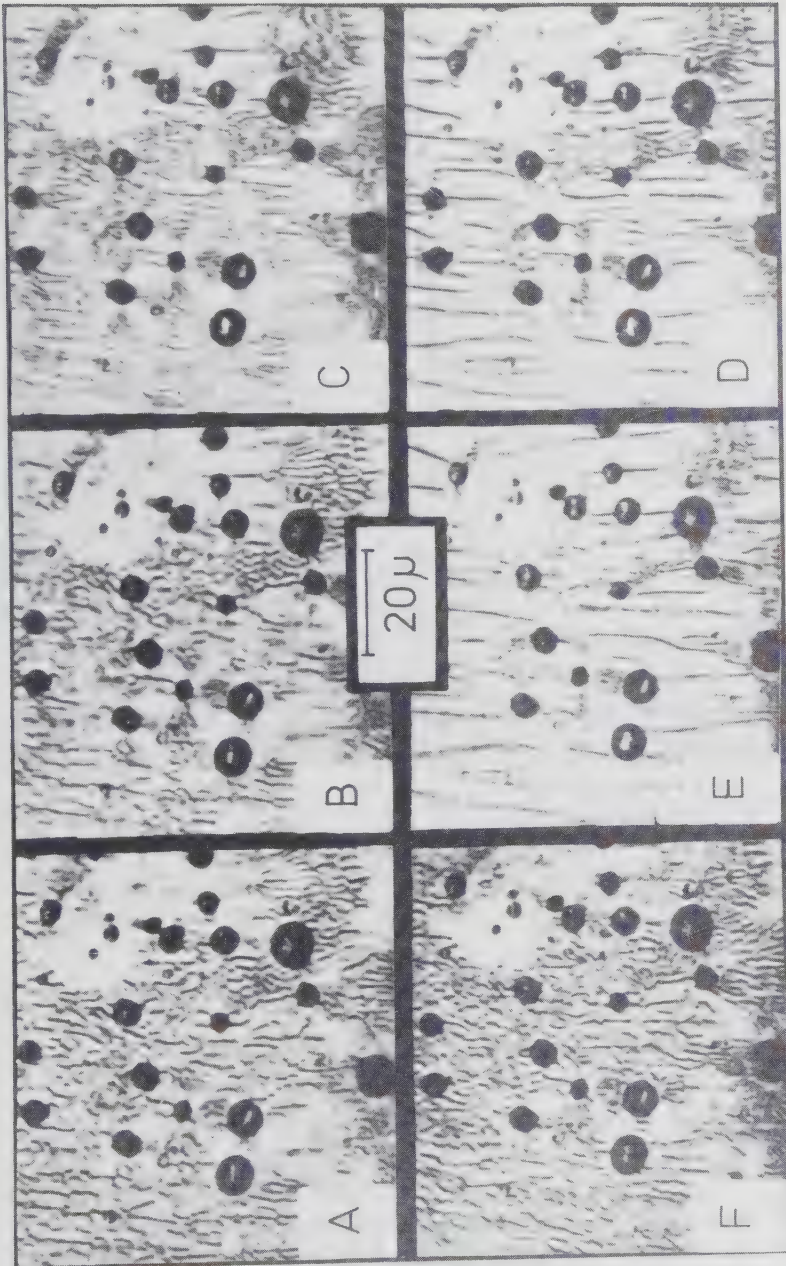


Abb.10.11 Bereichsstrukturen auf polykristallinem TM75 unter einaxialen Druckspannungen σ_a .
 A: $\sigma_a = 0$, B: $\sigma_a = 15$ MPa, C: $\sigma_a = 30$ MPa, D: $\sigma_a = 60$ MPa, E: $\sigma_a = 90$ MPa, F: $\sigma_a = 0$.

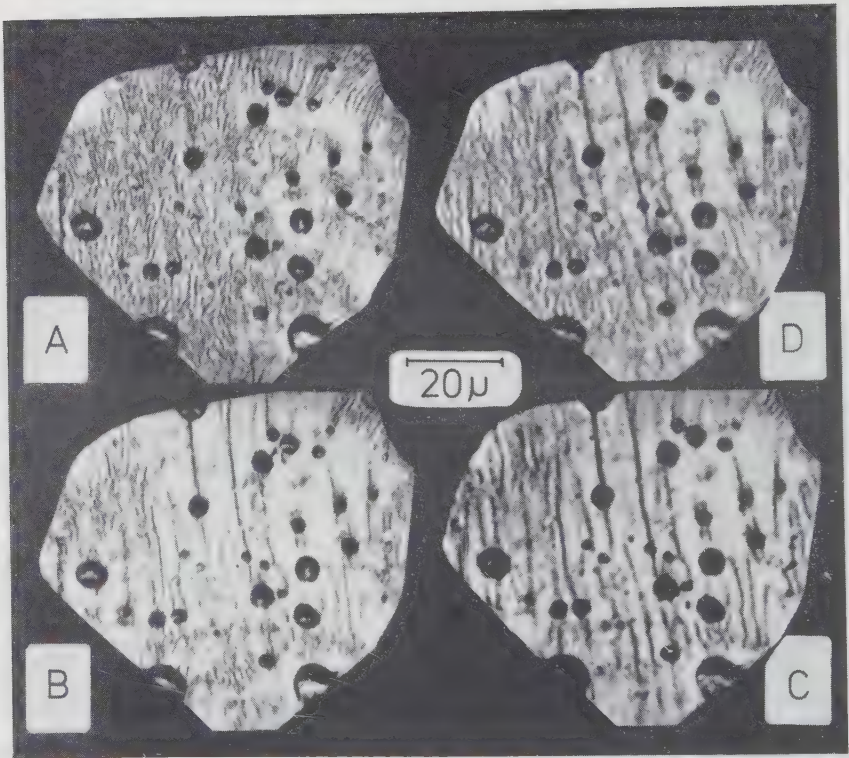


Abb.10.12 Bereichsstrukturen auf polykristallinem TM75 unter einaxialen Druckspannungen $\rightarrow \sigma_a \leftarrow$.
A: $\sigma_a = 0$, B: $\sigma_a = 30 \text{ MPa}$, C: $\sigma_a = 60 \text{ MPa}$, D: $\sigma_a = 0$.

Äussere Druckspannung innerhalb des beobachteten Kristalliten in Richtung und Betrag annähernd konstant ist, dann müssen die inneren Spannungen ihrerseits in Betrag und/oder Richtung stark variieren in dies innerhalb geringer räumlicher Abmessungen. Aus den Fotografien kann - unter der Voraussetzung, daß die Anschliff-Flächen für beliebige, dazu parallele Schnittflächen im Kristallit repräsentativ sind - eine prozentuale Verteilung des Betrags der inneren Spannungen näherungsweise bestimmt werden. Dies geschieht dadurch, daß $\sigma_i < \sigma_a$ gesetzt wird, wenn

bei σ_a die Bereichsstruktur auf dem betreffenden Flächenteil bereits homogenisiert erscheint. Der prozentuale Anteil wird durch Ausplanimetrierung ermittelt. Abb.10.13 zeigt das so aufgestellte Histogramm und die daraus abgeleitete Summenkurve. Danach sind die inneren Spannungen in 53% des Kornvolumens kleiner als 30 MPa und in einer Volumenfraktion von 89% geringer als 60 MPa. Die Werte sind äusserst grob und streng genommen auch nur für die beiden Beispiele gültig, jedoch geben sie eine Vorstellung von der Grössenordnung der inneren Spannungen in den synthetischen, polykristallinen Proben. Nach qualitativen Beobachtungen scheint die Volumenfraktion mit geringen inneren Spannungen (weniger als etwa 10 MPa) sehr viel grösser als in den beiden Beispielen zu sein. Eindeutig ergibt sich, daß die Beträge der inneren Spannungen weitaus kleiner sind als der von Soffel (1966) bestimmte Wert für die Polierspannungen ($\sigma_i = 250$ MPa).

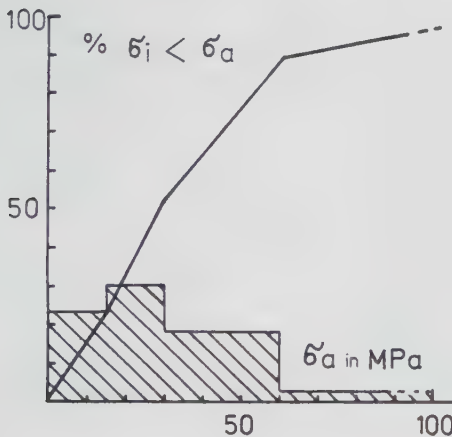


Abb.10.13 Volumenfraktion der inneren Spannungen σ_i . Aufgetragen ist der prozentuale (Flächen-) Anteil mit homogenisierter Bereichsstruktur bei äusserer einaxialer Spannung σ_a (Histogramm und Summenkurve).

Abb.10.14 demonstriert, daß der Betrag der inneren Spannungen nicht aus der beobachteten Domänenstruktur ableitbar sein muß. Der Ausgangszustand (A) erscheint durchaus einheitlicher Natur zu sein und ein weitgehend homogenes Spannungsfeld könnte vermutet werden. Der Druckversuch führt jedoch zu einem völlig

anderen Resultat. Schon eine Druckspannung von 7.5 MPa kompensiert die inneren Spannungen im "linken Teil" (B), während die komplizierten Strukturen auf der "rechten Seite" selbst bei 66 MPa noch erhalten bleiben. Dabei muß allerdings festgestellt werden, daß diese zum Teil auch auf eine Magnetisierungsrichtung senkrecht zur Oberfläche (ebenfalls zur Druck-

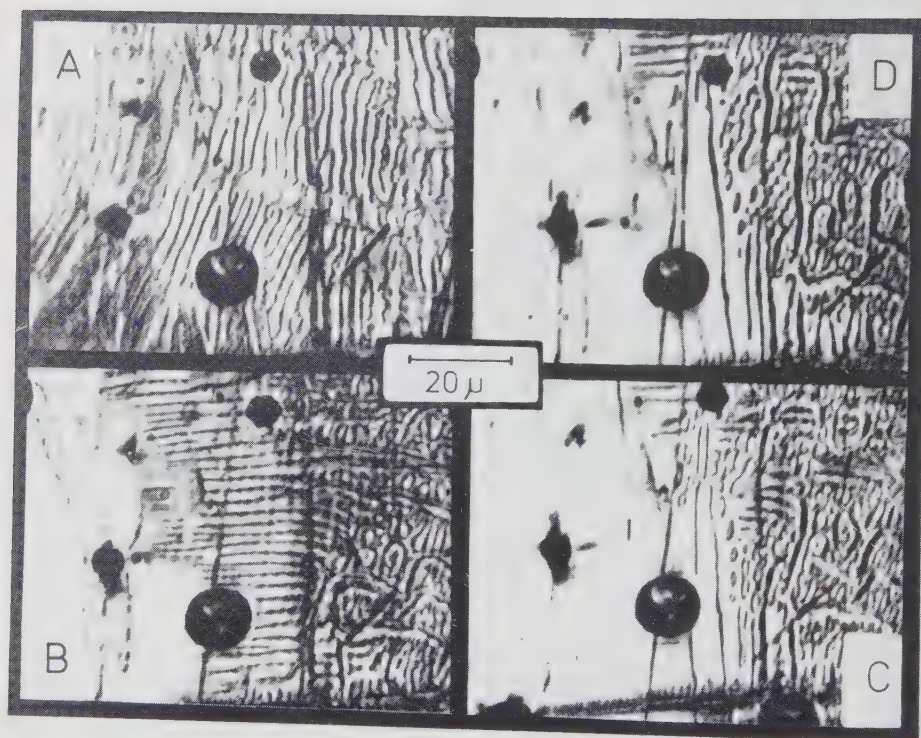


Abb.10. Bereichsstrukturen auf polykristallinem TM60 unter einaxialen Druckspannungen $\rightarrow \sigma_a \leftarrow$.
 A: $\sigma_a = 0$, B: $\sigma_a = 7.5$ MPa, C: $\sigma_a = 44$ MPa, D: $\sigma_a = 66$ MPa.

Einige Untersuchungen wurden auch an natürlichen Proben (Basalt von Triebendorf TR) durchgeführt (Abb.10.15 bis Abb.10.18). Generell stellt man einen geringeren Einfluß der äusseren einaxialen Spannungen fest als bei den synthetischen Titanomagne-

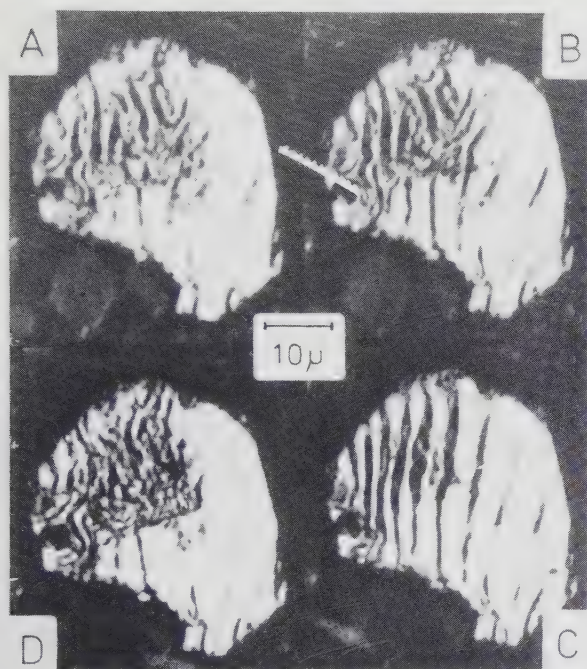


Abb.10.15 Bereichsstrukturen auf einem Titanomagnetitkorn im Basalt von Triebendorf TR unter einaxialen Druckspannungen
 $\rightarrow \sigma_a \leftarrow$

- A: $\sigma_a = 0$,
 B: $\sigma_a = 20 \text{ MPa}$,
 C: $\sigma_a = 52 \text{ MPa}$,
 D: $\sigma_a = 0$.

titen. Dies liegt sicher nur zum kleinen Teil am eventuell niedrigeren Ti-Gehalt (siehe Kap. 5), die Hauptursache ist in der Existenz höherer innerer Spannungen zu suchen.

Abb.10.15 zeigt den bereits mehrmals erörterten Fall der Homogenisierung komplizierter Spannungsstrukturen.

Im Korn von Abb.10.16 scheint bei $\sigma_a = 0$ ein relativ homogener innerer Spannungszustand zu existieren, was zu den einfachen Domänenstrukturen führt. Diese werden durch die äussere Druckspannung weiter homogenisiert (Verminderung der Wandkrümmungen und deutlichere Ausbildung der Domänenwände).

In Abb.10.17 erkennt man im Ausgangszustand Wandfragmente und wandfreie Zonen (A). Energetisch ungünstig orientierte Domänenwände verschwinden bei Steigerung des Drucks zum Teil (B,C).

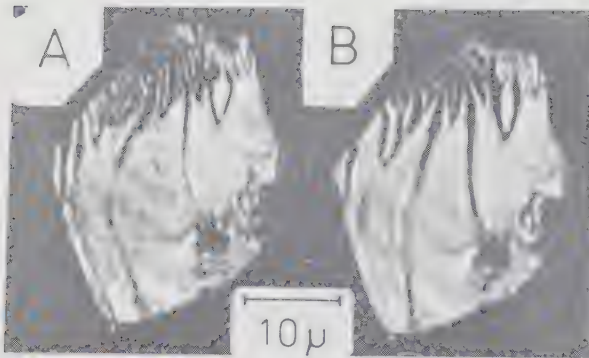


Abb.10.16 Bereichsstrukturen auf einem natürlichen Titanomagnetitkorn im Basalt TR unter einaxialen Druckspannungen $\rightarrow \sigma_a \leftarrow$.

A: $\sigma_a = 0$,
B: $\sigma_a = 88 \text{ MPa}$.

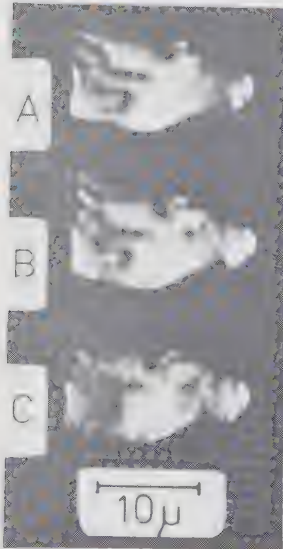


Abb.10.17 Bereichsstrukturen auf einem Titanomagnetitkorn im Basalt TR unter einaxialen Druckspannungen $\rightarrow \sigma_a \leftarrow$.

A: $\sigma_a = 0$,
B: $\sigma_a = 45 \text{ MPa}$,
C: $\sigma_a = 88 \text{ MPa}$.

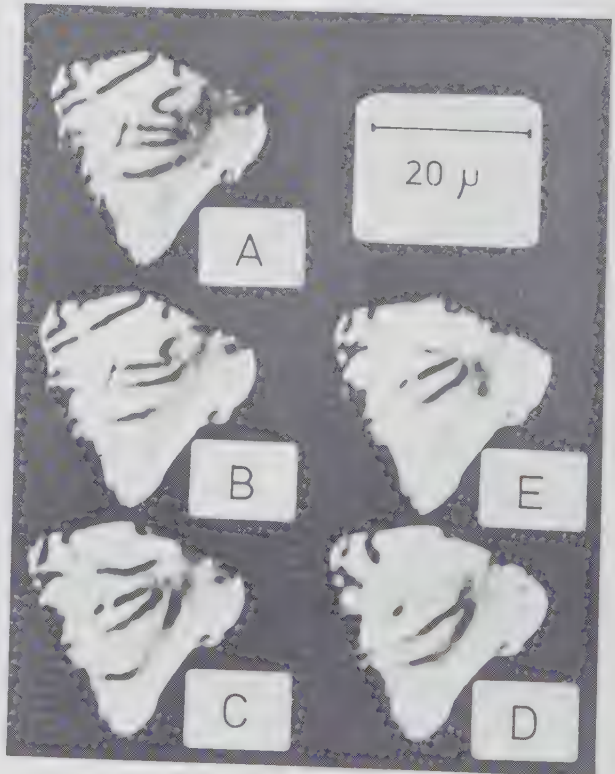


Abb.10.18 Bereichsstrukturen auf einem Titanomagnetitkorn im Basalt TR unter einaxialen Druckspannungen $\rightarrow \sigma_a \leftarrow$.

A: $\sigma_a = 0$, B: $\sigma_a = 44 \text{ MPa}$, C, D, E: $\sigma_a = 88 \text{ MPa}$.
D: $H = 6 \text{ kAm}^{-1}$ (75 Oe) $\uparrow$, E: $H = 6 \text{ kAm}^{-1}$ (75 Oe) $\leftarrow$
Magnetfelder parallel zur Anschliff-Fläche.

Das gleiche gilt auch für das Korn in Abb.10.18. Hier erfolgt ferner eine Rotation der Domänen (C). Magnetische Felder von 6 kAm^{-1} (75 Oe) bewirken deutliche Veränderungen der Bereichsstrukturen, zumindest im zentralen Teil des Kristalliten (D,E).

11. Temperaturabhängigkeit der Anfangssuszeptibilität (χ -T-Kurve)

11.1 χ -T-Kurve und deren Beziehung zur Domänenstruktur

Radhakrishnamurthy et al. (1980, 1981, 1982) schliessen vor allem aus Messungen der χ -T-Abhängigkeit auf den Bereichsstruktur-Status der Titanomagnetite. Nach Ansicht der Autoren läßt sich nach dem Typ der χ -T-Kurve entscheiden, ob ein MD- (Mehrbereichs-), SD- (Einbereichs-) oder SP- (superparamagnetischer) -Charakter vorliegt (Abb.11.1). Für Ti-reiche Titanomagnetite mit $x \geq 0.5$ wird unabhängig von der Korngrösse ein Kurventyp gemessen, der dem SD- oder einer Kombination von SD- und SP-Typ in Abb.11.1 entspricht. Radhakrishnamurthy et al. folgern daraus, daß in Titanomagnetiten mit $x \geq 0.5$ die Ausbildung einer Domänenstruktur unterdrückt wird, diese somit kein Mehrbereichsverhalten zeigen, sondern sich im SD- oder in einem kombinierten SD-SP-Zustand befinden.

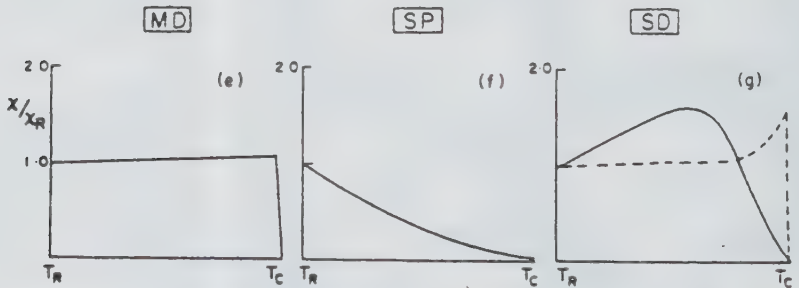


Abb.11.1 Schematisierte χ -T-Kurven für Proben mit verschiedenem Domänenstatus: MD-Mehrbereichsteilchen, SP-superparamagnetische Teilchen, SD-Einbereichsteilchen (gebrochene Kurve: eine Blockungstemperatur, durchgezogene Kurve: Blockungstemperaturspektrum zwischen T_R und T_C).

(Aus Radhakrishnamurthy et al., 1982)

Senanayake und McElhinny (1981) und genauer noch Clark und Schmidt (1982) zeigen durch theoretische Überlegungen, daß die Schlußfolgerung von Radhakrishnamurthy et al. unnötig ist, da die anscheinend anomalen χ -T-Kurven Ti-reicher Titanomagne-

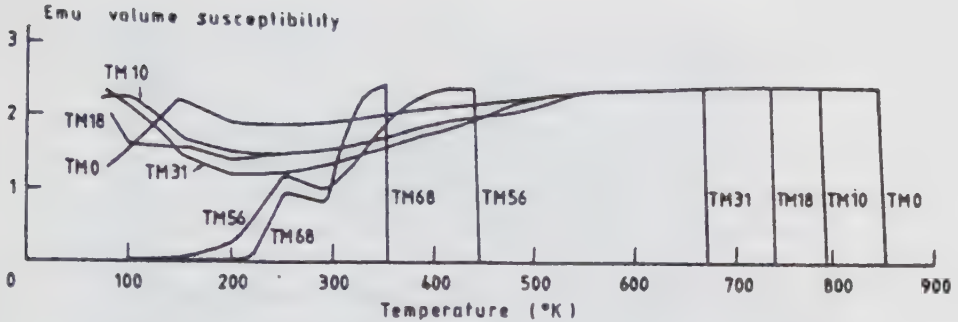


Abb.11.2 Theoretisch berechnete χ -T-Kurven für verschiedene Zusammensetzungen der Titanomagnetite (Korndurchmesser 10μ). (Aus Clark und Schmidt, 1982)

tite durch den enormen Anstieg von K_1 bei tiefen Temperaturen (siehe Abb.11.8) verstanden werden können. Die von Clark und Schmidt für 10μ -Teilchen mit MD-Charakter berechneten Kurven (Abb.11.2) entsprechen weitgehend dem gemessenen Temperaturverlauf von χ . Der Peak bei tiefen Temperaturen resultiert aus dem Nulldurchgang der Kristallanisotropiekonstanten, er wird durch Spannungen und Formanisotropie teilweise unterdrückt.

11.2 Motivation und Versuchsaufbau zur Messung der χ -T-Kurve in Abhängigkeit von der Korngrösse und einaxialen Druckspannungen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden χ -T-Kurven für verschiedene Zusammensetzungen der Titanomagnetite gemessen. Die gemessenen Kurventypen sollten mit der theoretisch erwarteten Suszeptibilitätsabhängigkeit verglichen werden. Ein weiteres Ziel war, eventuelle Veränderungen des Temperaturverlaufs bei Variation der Korngrösse oder Existenz einaxialer Druckspannungen zu analysieren.

Die Messungen wurden mit einer Suszeptibilitätsbrücke der Fa. Highmoor Electronics durchgeführt. Für die Messungen der Korngrössenfraktionen genügte die Apparatur in der ursprüng-

lichen Anordnung, bei den Messungen der Druckabhängigkeit mußte der Brückenteil neu gebaut werden, um den geometrischen Anforderungen zu genügen. Die Apparatur erlaubt eine Variation der Probentemperatur von -196°C bis zur Curietemperatur. Abb.11.3 zeigt den Versuchsaufbau zur Messung der χ -T-Kurve in Abhängigkeit von einaxialen Druckspannungen, in Abb.11.4 wird dieser durch eine schematische Zeichnung verdeutlicht. Die Effektivfeldstärke des magnetischen Wechselfeldes am Ort der Probe betrug 480 Am^{-1} (6 Oe) bei den Messungen der Korngrößenabhängigkeit und 120 Am^{-1} (1.5 Oe) bei den Messungen in Abhängigkeit von einaxialen Spannungen. Als Frequenz des Wechselfeldes war $\nu = 1\text{ kHz}$ fest gewählt. Eine Eichung der Meßwerte wurde durch Vergleichsmessungen mit einer Kappabridge KLY-2 der Fa. Geofyzika n.p. Brno ermöglicht. Die Druckversuche konnten lediglich an synthetischen Proben durchgeführt werden, für Basalte erwies sich die Empfindlichkeit der Apparatur als zu gering.

Die Temperaturmessung erfolgte mit einem unmagnetischen Cu-Konstantan - Thermoelement. Dieses befand sich im Fall der Messung von Korngrößenfraktionen direkt in der pulverförmigen Probe, bei den Druckversuchen wurde es mit unmagnetischem Zement in direkten Kontakt mit der kompakten Probe gebracht.

Die Proben für die Druckversuche wurden - wie schon in Kap. 10.2 beschrieben - in Scheiben gesägt und anschliessend auf $\pm 5\mu$ genau planparallel geschliffen. Zwischenlagen oder Schmiermittel fanden auch hier keine Verwendung.

Zur Messung der Korngrößenfraktionen mußten die polykristallinen Proben gemahlen werden (in Aceton). Die Teilchengrößen nehmen mit der Mahldauer ab. Das Korngrössenspektrum konnte mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops ermittelt werden.

Zusätzlich zu den χ -T-Kurven wurden Hysteresekurven der Korngrößenfraktionen bei Zimmertemperatur gemessen. Das Magnetfeld betrug dabei maximal 104 kAm^{-1} (1.3 kOe), die Messung des magnetischen Moments erfolgte mit einem Förstersondenpaar.

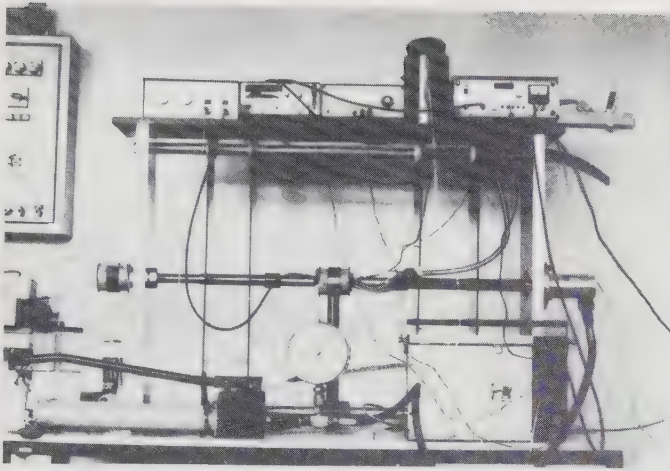


Abb.11.3 Versuchsaufbau zur Messung der χ -T-Kurve unter einaxialen Druckspannungen.

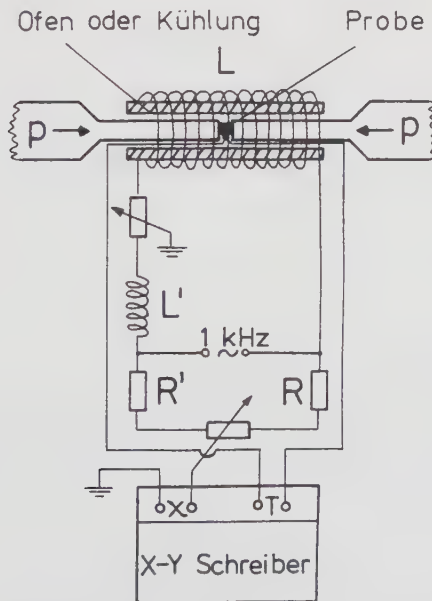


Abb.11.4 Schematisch skizzierter Versuchsaufbau zur Messung der χ -T-Abhängigkeit unter einaxialen Druckspannungen.

11.3 χ -T-Kurven in Abhängigkeit von der Teilchengrösse

Abb.11.5 zeigt die χ -T-Kurven für verschiedene Zusammensetzungen synthetischer Titanomagnetite bei Verwendung von jeweils gleicher Probenmenge. Alle Messungen erfolgten bei steigender Temperatur. Aus der Tabelle 2 sind die anhand der Eichung ermittelten Absolutwerte für $\chi_{\max}$ und $\chi(T = 20^\circ\text{C})$ zusammengestellt.

Probe	gemessene Suszeptibilität in m^3m^{-3}		
	Korn-fraktion a	Korn-fraktion b	Korn-fraktion c
TM24	3.17 / 4.07	1.32 / 2.54	-
TM40	2.90 / 4.52	0.73 / 1.58	-
TM52	2.29 / 4.13	0.34 / 0.74	-
TM60	2.64 / 4.80	1.27 / 1.97	0.23 / 0.49
AMTM 8/5/62	2.53 / 4.69	0.87 / 1.43	0.34 / 0.55

Tabelle 2 Gemessene Suszeptibilität für verschiedene Zusammensetzungen synthetischer Titanomagnetite bei Variation der Teilchengrösse. Die Korngrössenspektren können aus Abb.11.5 entnommen werden. Der jeweils erste Wert gibt χ bei $T = 20^\circ\text{C}$ an, der zweite $\chi_{\max}$. Zur Erklärung der Probenbezeichnung siehe Kap.5, Tabelle 1.

Folgende charakteristische Eigenschaften sind festzustellen:

- Die Temperaturabhängigkeit der gemessenen Suszeptibilität wird mit zunehmenden Ti-Gehalt ausgeprägter (deutlicherer Hopkinson-Peak). Dies kann mit der Temperaturabhängigkeit von K_1 und/oder λ_s (siehe Abb.11.8) erklärt werden.
- Mit abnehmender Teilchengrösse findet man eine stärkere Temperaturabhängigkeit von χ bei TM24, TM40 und TM52. Dies läßt sich anhand des Zusammenhangs

$$(15) \quad \chi = \chi_1 / (1 + N\chi_1)$$

erklären, wobei χ_1 die innere Suszeptibilität und N der

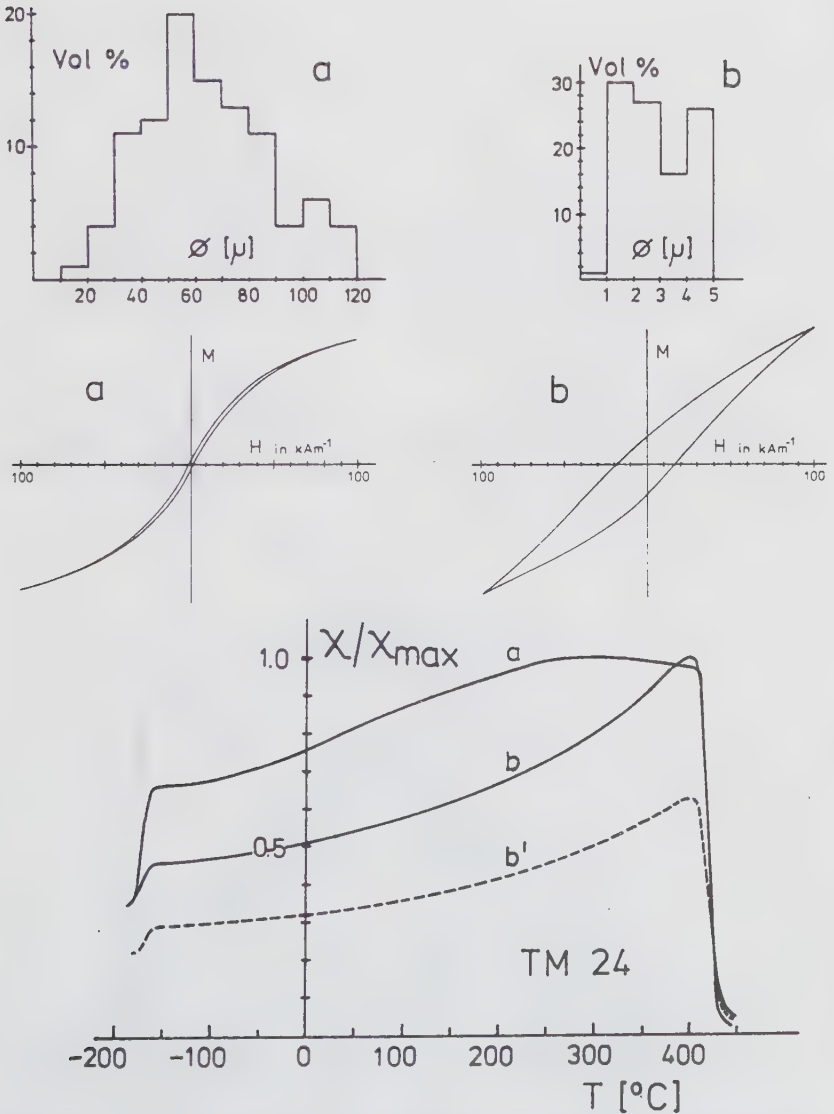


Abb.11.5/1 Temperaturabhängigkeit der gemessenen Anfangsuszeptibilität χ -T für die Kornfraktionen a, b von synthetischem TM24. Die durchgezogenen Kurven sind auf ihr jeweiliges Maximum $\chi_{\max}$ normiert, die gebrochene Kurve b' dagegen entspricht dem wirklichen Betragsunterschied von χ_b gegenüber χ_a (auf $\chi_{\max, a}$ normiert).

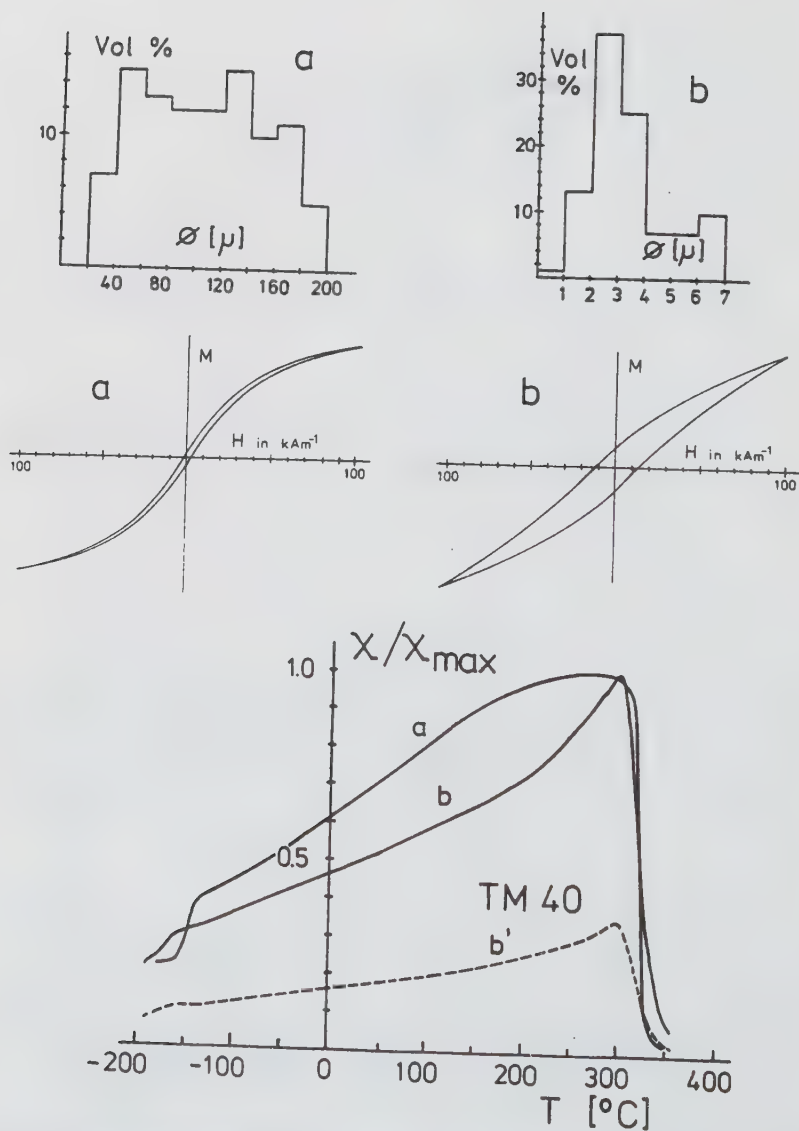


Abb.11.5/2 χ -T-Kurven für die Korngrößenfraktionen a,b von synthetischem TM40. Die durchgezogenen Kurven sind auf ihr jeweiliges Maximum normiert, Kurve b' auf $\chi_{\max,a}$.

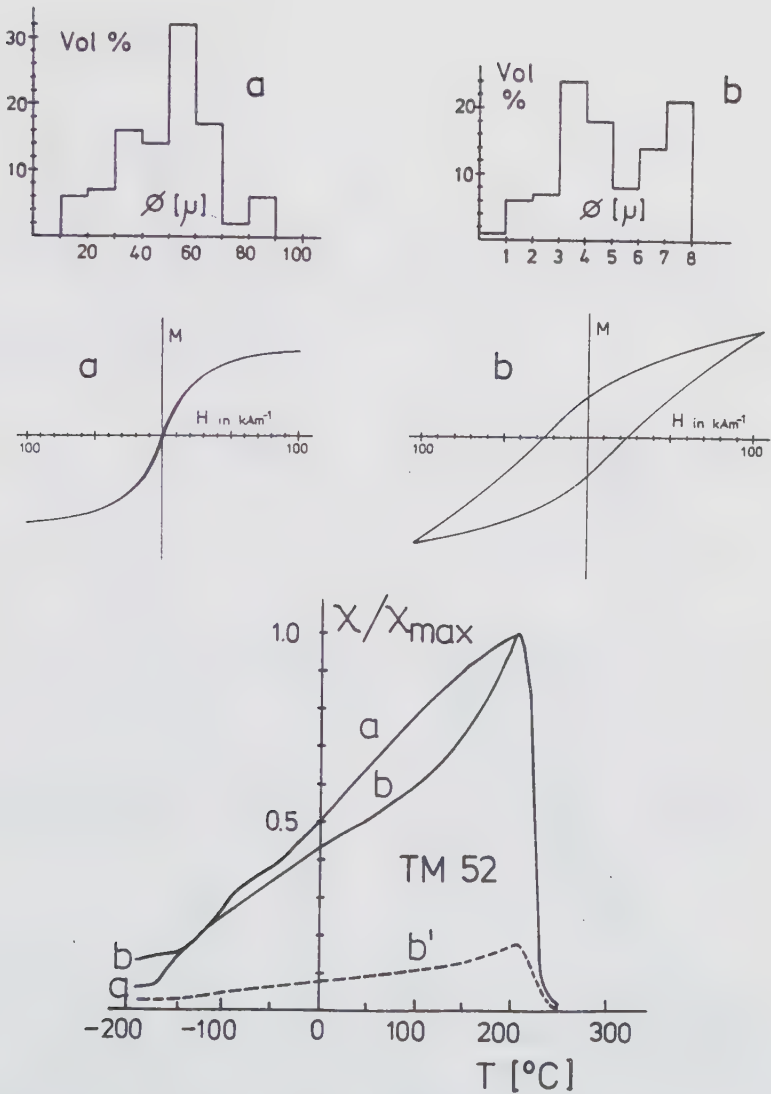


Abb.11.5/3 χ -T-Kurven für die Korngrößenfraktionen a,b von synthetischem TM52. Die durchgezogenen Kurven sind auf ihr jeweiliges Maximum normiert,; Kurve b' auf $\chi_{\max,a}$.

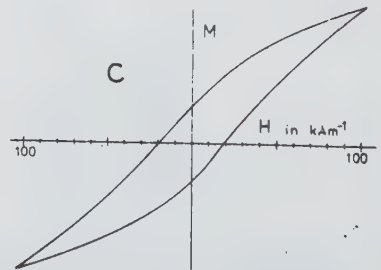
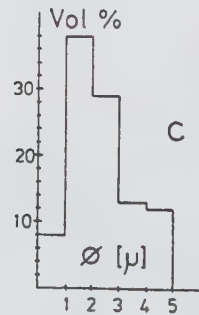
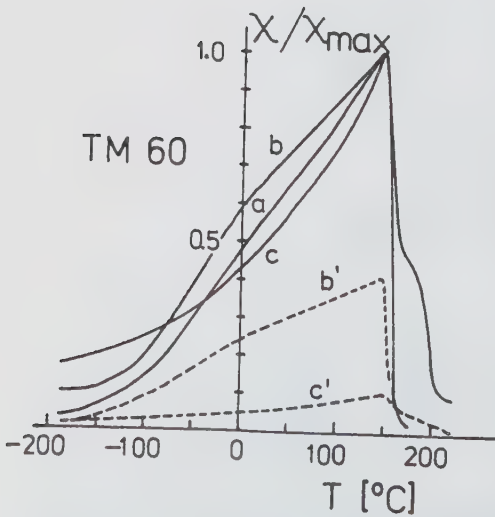
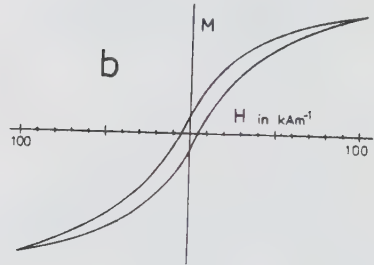
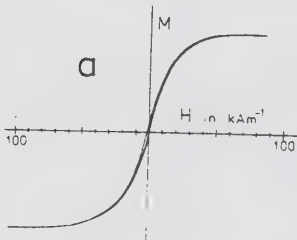
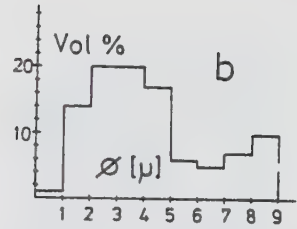
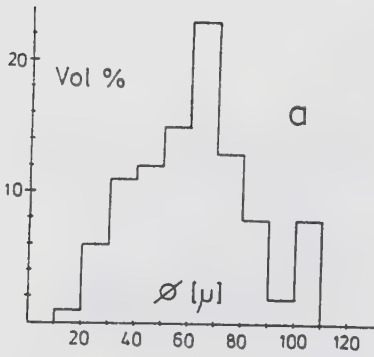


Abb.11.5/4 χ -T-Kurven für die Korngrößenfraktionen a,b,c von synthetischem TM60. Die durchgezogenen Kurven sind auf ihr jeweiliges Maximum normiert, die Kurven b' und c' auf $\chi_{max,a}$.

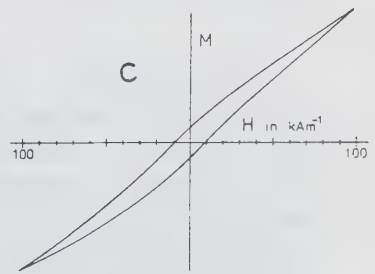
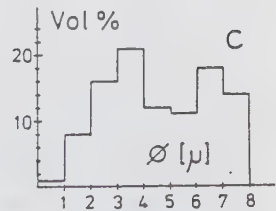
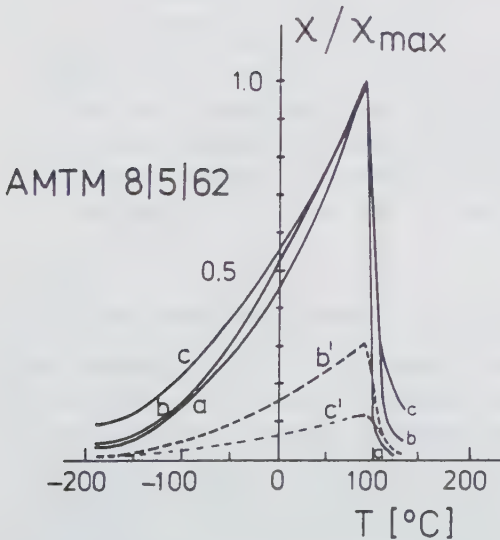
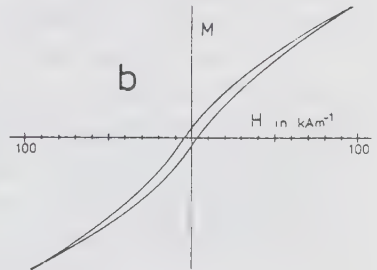
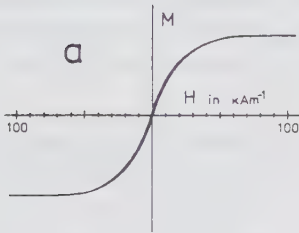
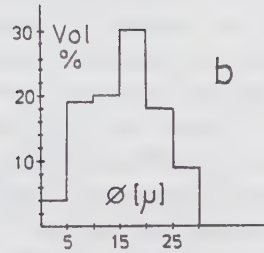
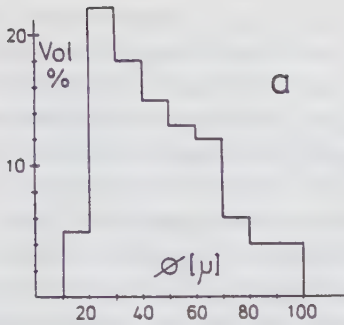


Abb.11.5/5 X - T -Kurven für die Korngrößenfraktionen a, b, c von synthetischem AMTM8/5/62 (Erklärung in Tabelle 1). Die durchgezogenen Kurven sind auf ihr jeweiliges Maximum normiert, die Kurven b' und c' auf $\chi_{\max, a}$.

Entmagnetisierungsfaktor ist. Da χ_1 für kleinere Teilchen abnimmt, wird der Einfluß von N geringer, wodurch der Hopkinson-Peak stärker hervortritt. Die Ti-reichen Vertreter TM60 und AMTM8/5/62 (Erklärung der Abkürzung siehe Tabelle 1) zeigen ein solches Verhalten nicht, die Ausprägung der Temperaturabhängigkeit wird mit fallendem Korndurchmesser sogar etwas schwächer. Für sehr kleine Teilchen findet man jedoch wieder einen steileren Verlauf der gemessenen χ -T-Kurve (Kornfraktion c bei TM60), was aber möglicherweise auf Fehlerquellen aufgrund des hier schon sehr kleinen Meßsignals zurückzuführen ist. Die Korngrößenabhängigkeit von χ -T ist für TM60 und AMTM8/5/62 mit der Beziehung (15) nicht zu erklären, hier müssen andere, grundsätzliche Veränderungen in der χ -T-Abhängigkeit vorliegen. Auf dieses Problem wird in Kap. 11.5 nochmals eingegangen.

- Die Proben TM24, TM40 und TM52 aller Korngrößenfraktionen zeigen bei tiefen Temperaturen einen auffallenden Peak, der mit abnehmendem Ti-Gehalt stärker ausgeprägt ist, mit fallendem Teilchendurchmesser dagegen schwächer wird. Bei diesen Aussagen bleibt zu bedenken, daß aufgrund der Beziehung (15) der Verlauf von χ -T stark vom Betrag von χ_1 abhängt.

Eine Erklärung des Peaks mit dem Verschwinden der Kristallanisotropie erscheint plausibel. Bei den Proben TM60 und AMTM8/5/62 kann ein solcher Peak nicht beobachtet werden, obwohl nach Interpolation der Meßwerte von Syono (1965) TM60 einen Nulldurchgang von K_1 bei etwa -30°C besitzen sollte.

11.4 χ -T-Kurven unter äusseren einaxialen Druckspannungen σ_a

Die in Kap. 11.2 beschriebene Apparatur erlaubt die Messung von χ parallel und senkrecht zur Druckrichtung. Die Versuche wurden bei $\sigma_a = 0$ und $\sigma_a = 50 \text{ MPa}$ durchgeführt. Sowohl im Fall $\sigma_a \parallel H$ sowie $\sigma_a \perp H$ ergibt sich eine Abnahme von χ (Abb. 11.7, TM60), wobei $\Delta\chi_\perp/\Delta\chi_\parallel$ zwischen 0.11 und 0.93 variiert. Gemäß der Theorie sollte aber für $\lambda > 0$ bei $\sigma_a \perp H$ eine Zunahme von χ mit σ_a gemessen werden ($\Delta\chi_\perp = -(1/2)\Delta\chi_\parallel$). Kean et al. (1976) mißt bei synthetischen MD-Teilchen eine Abnahme von χ für $\sigma_a \parallel H$ und eine

Konstanz für $\sigma_a \perp H$. Er erklärt dies mit der Reduzierung der Domänenwände parallel zum Druck und deren Beibehaltung senkrecht dazu. Die vorangegangenen Bereichsstrukturbeobachtungen zeigen, daß mit der Homogenisierung unter Druckspannung die Gesamtfläche der Domänenwände verringert wird. Damit läßt sich analog zur Deutung Keans die Abnahme von χ senkrecht zum Druck verstehen. Einen zusätzlichen Effekt bewirkt sicherlich das grosse Porenvolumen der synthetischen Proben. Dadurch existiert bei den Messungen mit $\sigma_a \perp H$ aufgrund der Druckumlenkung stets eine Komponente $\sigma_{\parallel H}$. Abb.11.6 zeigt, daß $\Delta\chi_{\perp}/\Delta\chi_{\parallel}$ mit steigender Porosität ε zunimmt. Für $\varepsilon=0$ ergibt sich daraus $\Delta\chi_{\perp}/\Delta\chi_{\parallel} \approx 0.07$, also eine nur mehr geringfügige Abnahme von χ bei $\sigma_a \perp H$.

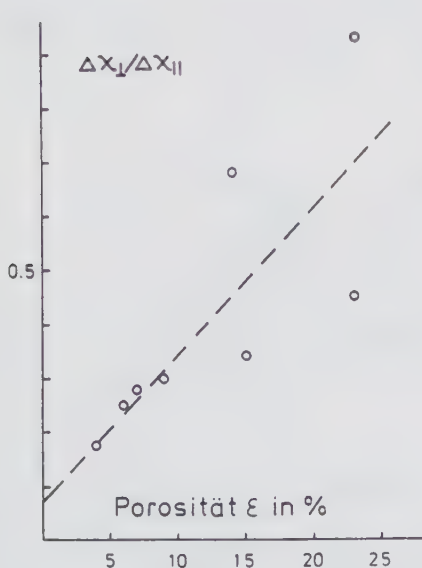


Abb.11.6 . $\Delta\chi_{\perp}/\Delta\chi_{\parallel}$
bei $\sigma_a \perp H$ bzw. $\sigma_a \parallel H$
in Abhängigkeit von
der Porosität ε der
synthetischen Proben.

Da der Kurvenverlauf für $\sigma_a \parallel H$ und $\sigma_a \perp H$ vergleichbar ist, werden im weiteren Verlauf nur noch die χ -T-Kurven für $\sigma_a \parallel H$ betrachtet. Anhand der Messungen können folgende Aussagen gemacht werden:

- Die gemessene Suszeptibilität χ fällt mit der Druckspannung

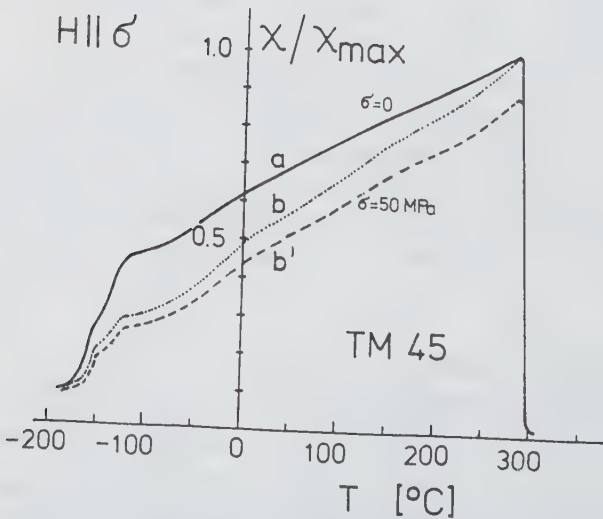
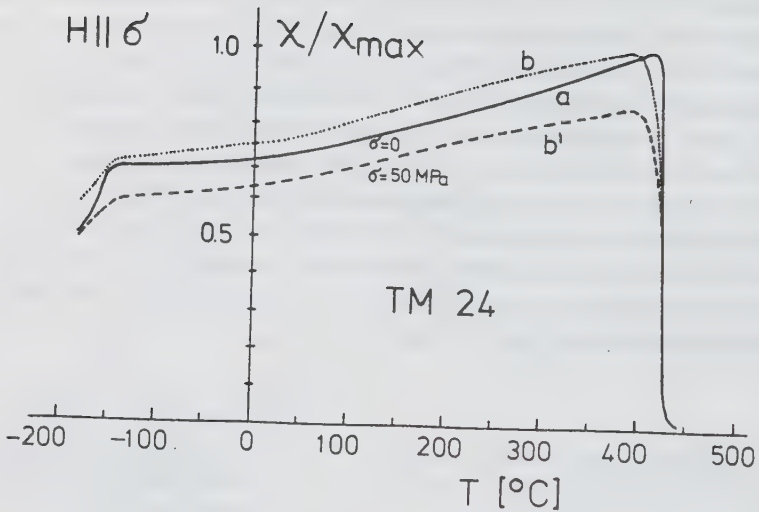


Abb.11.7/1 Temperaturabhängigkeit der gemessenen Anfangsuszeptibilität χ -T bei Druck null (Kurve a) und $\sigma_a = 50 \text{ MPa}$ (Kurven b, b'). Die Kurven a und b sind auf ihr jeweiliges Maximum $\chi_{\max}$ normiert, die gebrochene Kurve b' entspricht dem wirklichen Betragsunterschied von χ_b zu χ_a (auf $\chi_{\max, a}$ normiert).

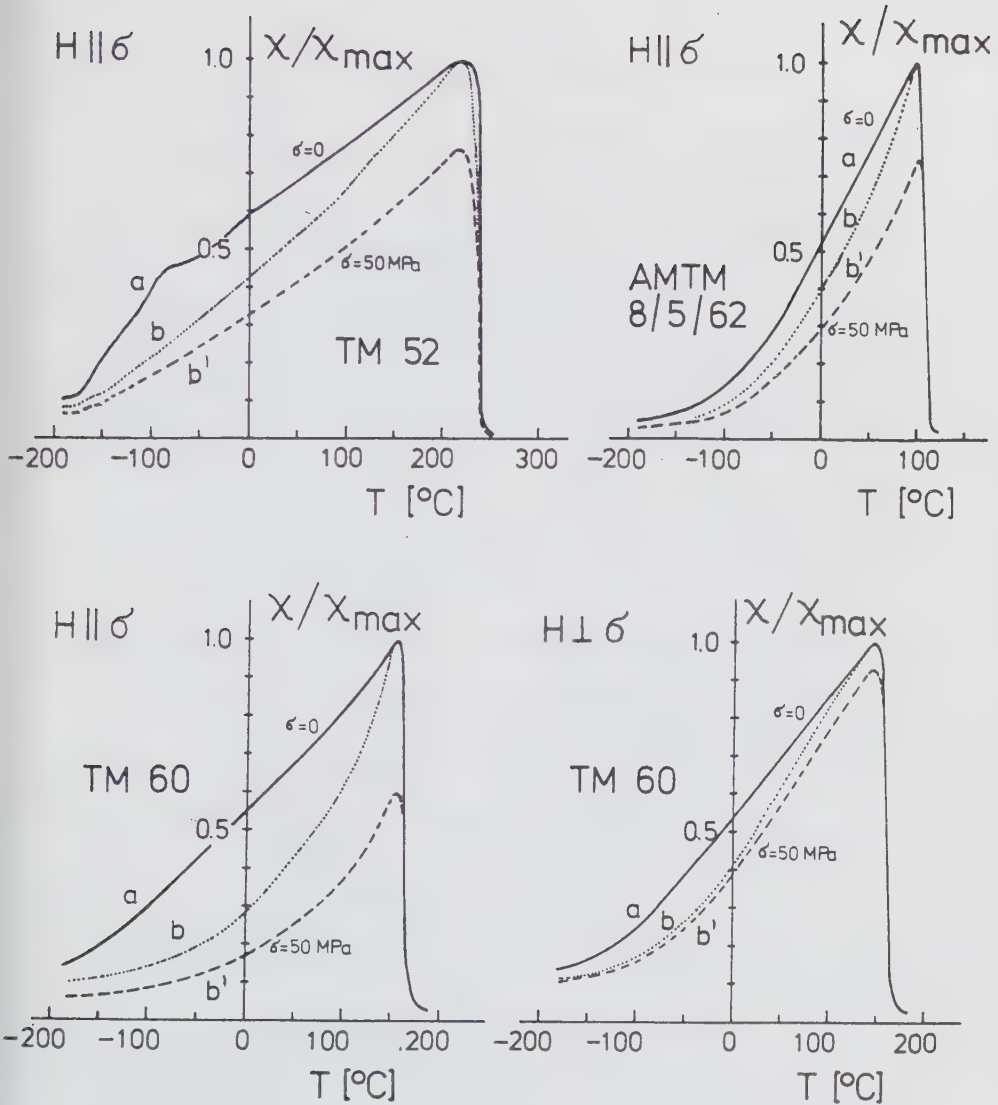


Abb.11.7/2 χ -T-Kurven bei Druck null (a) und $\sigma_a = 50 \text{ MPa}$ (b, b'). Die Kurven a und b sind auf ihr jeweiliges Maximum $\chi_{\max}$ normiert, die gebrochene Kurve b' auf $\chi_{\max, a}$.

$\sigma_a > 0$. Nach Stacey und Johnston (1972) gilt für die innere Suszeptibilität χ_i :

$$(16) \quad \chi_i(\sigma) = \chi_i(\sigma=0) / (1 + s_x \sigma)$$

$$(17) \quad s_x = (\lambda_{100} + 5\lambda_{111}) / (3N \cdot M_s^2 - 4(K_1 + K_2/3))$$

s_x nimmt mit dem Ti-Gehalt deutlich zu (Stacey und Johnston, 1972), was mit den experimentellen Ergebnissen für $\Delta\chi/\chi_{\max}$ (Abb. 11.7) übereinstimmt.

- Die Form der χ -T-Kurve wird für $\sigma_a > 0$ steiler, was wiederum mit der Beziehung (15) erklärt werden kann.
- Die Ausprägung des Peaks bei tiefen Temperaturen wird mit $\sigma_a > 0$ klar schwächer, bei TM52 kann bei $\sigma_a = 50$ MPa ein solcher Peak nicht mehr beobachtet werden. Dieses Ergebnis kann verstanden werden, wenn man bei $\sigma_a > 0$ eine zunehmende Kontrolle von χ durch innere Spannungen annimmt (vergleiche Kap. 11.5), während der Einfluß der Kristallanisotropie abnimmt. Zumindest teilweise beruht der Effekt aber auch auf der Abnahme der inneren Suszeptibilität χ_i , wodurch gemäß Gleichung (15) der Peak weniger markant wird.

11.5 χ -T-Kurven und Domänenstruktur - Wodurch wird χ_i bestimmt?

Nach Kersten (1938, 1948) und Becker und Kersten (1930) gilt sowohl für Wandverschiebungen wie auch für Drehprozesse:

$$(18) \quad \chi_i \sim M_s^2 / |\lambda_s| \quad , \quad E_\sigma \gg E_K$$

Kontrolle durch innere Spannungen

$$(19) \quad \chi_i \sim M_s^2 / |K_1| \quad , \quad E_K \gg E_\sigma$$

Kontrolle durch Einschlüsse

Träuble (1966) findet für 180° -Wandverschiebungen etwas andere Beziehungen:

$$(20) \quad \chi_i \sim M_s^2 / (|\lambda_s| \cdot |K_1|^{1/4}) \quad , \quad E_\sigma \gg E_K$$

$$(21) \quad \chi_i \sim M_s^2 / |K_1|^{7/4} \quad , \quad E_K \gg E_\sigma$$

Anhand der Beziehungen (18) - (20) sollen die gemessenen Kurven für TM60 genauer studiert werden. Dazu muß zunächst χ mit Hilfe der Beziehung (15) auf χ_i umgerechnet werden. Dies führt sofort

zu Schwierigkeiten, da der Entmagnetisierungsfaktor N nicht bekannt ist und nach Merrill (1977) für MD-Teilchen nicht aus der Kornform abgeleitet werden kann, sondern in komplizierter Weise durch die Domänenstruktur bestimmt ist. Mit $\chi_{\max} = 4.80 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$ (Kornfraktion α) ergibt sich für N maximal 0.21, da χ im Höchstfall $1/N$ werden kann.

Für $N=0$ und $N=0.20$ wurden $\chi_i/\chi_{i,\max}(T)$ berechnet (Grenzkurven des schraffierten Bereichs in Abb.11.9). Die wahre Kurve liegt innerhalb der Kurvenschar mit $0 \leq N \leq 0.20$. Dieser Kurvenschar sind in Abb.11.9 die berechneten $\chi_i/\chi_{i,\max}$ -Kurven für die Beziehungen (18), (19) und (20) gegenübergestellt. Als Grundlage für die theoretischen Berechnungen dienten interpolierte Werte für $K_1(T)$ und $\lambda_s(T)$ nach Syono (1965) (Abb.11.8) und die selbst gemessene Kurve $M_s/M_{s,20}$. Die Formel (21) wurde nicht herangezogen, da die Abhängigkeit im Prinzip derjenigen von Beziehung (19) entspricht.

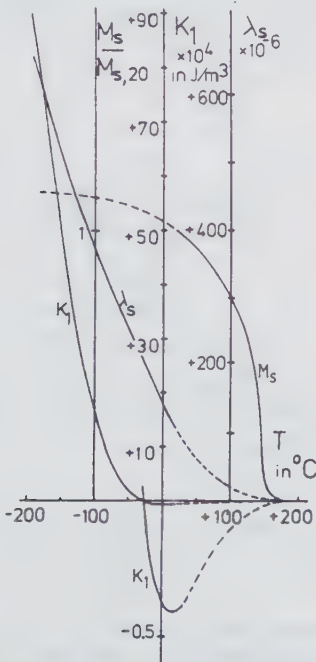


Abb.11.8 Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung $M_s/M_s(T=20^\circ\text{C})$, der Kristallanisotropiekonstanten K_1 und der Magnetostruktionskonstanten λ_s (K_1, λ_s nach Interpolation der Werte von Syono, 1965). Die gebrochenen Kurven teile wurden extrapoliert.

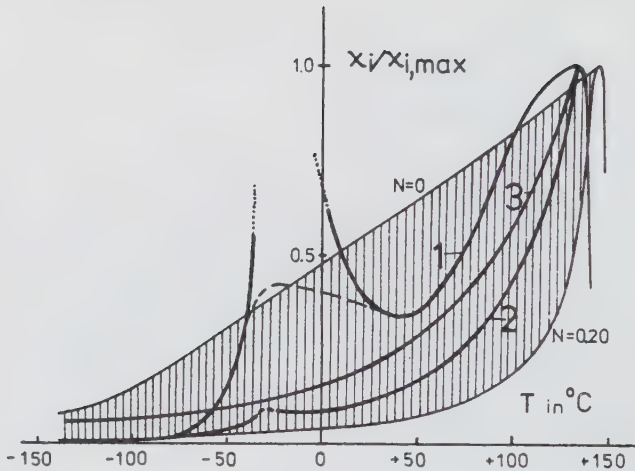


Abb.11.9 Vergleich der normierten x_i -T-Kurve für die Kornfraktion a von TM60 (vergleiche Abb.11.5/4) mit den nach Beziehungen (18), (19) und (20) berechneten $x_i/x_{i,max}$ -Kurven. Der aus der gemessenen x -T-Kurve berechnete x_i -T-Verlauf liegt zwischen den Grenzkurven für $N=0$ und $N=0.20 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$.

1: $x_i \sim M_s^2/|K_1|$, 2: $x_i \sim M_s^2/(|\lambda_s||K_1|^{1/4})$, 3: $x_i \sim M_s^2/|\lambda_s|$.

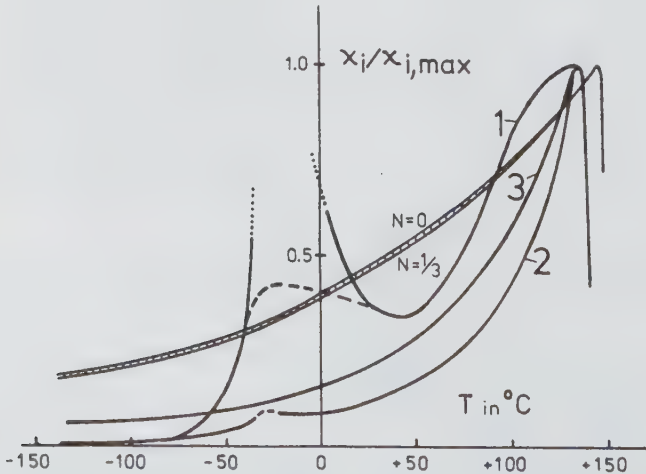


Abb.11.10 Vergleich von $x_i/x_{i,max}$ der Kornfraktion c von TM60 (vergleiche Abb.11.5/4) mit $x_i/x_{i,max}$ nach den Beziehungen (18), (19) und (20). x_i -T liegt zwischen den Grenzkurven für $N=0$ und $N=1/3 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$. Erklärung der Kurven 1,2,3 siehe Abb.11.9.

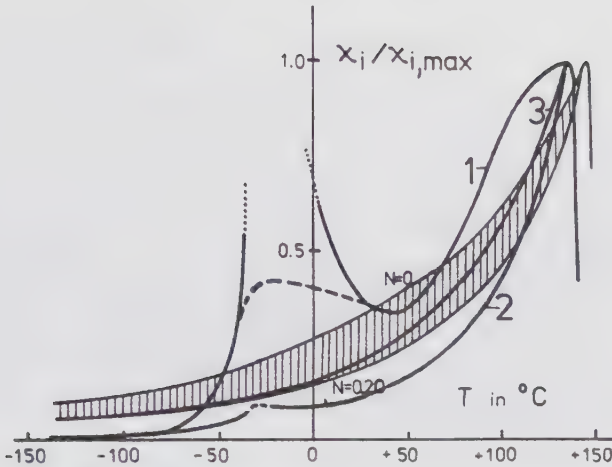


Abb.11.11 Vergleich von $\chi_i/\chi_{i,max}$ der Probe TM60 unter einaxialer Druckspannung $\sigma_a = 50 \text{ MPa}$ (vergleiche Abb.11.7/2, H16) mit $\chi_i/\chi_{i,max}$ nach den Beziehungen (18), (19) und (20). χ_i -T liegt zwischen den Grenzkurven für $N=0$ und $N=0.20 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$. Erklärung der Kurven 1,2,3 in Abb.11.9.

Gleichermassen wurde für die Korngrößenfraktion c verfahren (Abb.11.10). Hier sind allerdings Werte für N von 0 bis $1/3$ zugelassen, jedoch hängt der Kurvenverlauf wegen des geringen Betrags von χ nur geringfügig von N ab.

In Abb.11.11 schließlich findet man einen Vergleich der theoretischen Kurven mit χ_i -T für $\sigma_a = 50 \text{ MPa}$. Der Absolutbetrag von χ konnte in diesem Fall nicht gemessen werden, jedoch kann χ aus $\Delta\chi_i/\chi_{max, \sigma=0}$ mit $\chi_{max, \sigma=0} = 4.80 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$ (Korngrößenfraktion c von TM60) ermittelt werden. Die Kurvenschar für χ_i -T ist hier wieder für $0 \leq N \leq 0.20$ berechnet.

Die Singularität von χ_i für $K_1 \rightarrow 0$ bei $\chi_i \sim M_s^2/|K_1|$ bzw. $\chi_i \sim M_s^2/|\lambda_s||K_1|^{1/4}$ wird durch die Spannungsanisotropie (die auch bei $E_\sigma \ll E_K$ nicht verschwindet) und die Formanisotropie ($\chi_i \sim N_a - N_b$) unterdrückt. χ_i -T ist für TM60 mit grosser Wahrscheinlichkeit durch innere Spannungen bestimmt. Dies trifft für alle drei Fälle zu. Die Form von $\chi_i \sim M_s^2/|K_1|$ zeigt den typi-

pischen Peak bei tiefen Temperaturen, der - wenn auch teilweise unterdrückt - sich bei Messungen von χ -T bemerkbar machen müßte. Bei den sehr kleinen Teilchen der Kornfraktion c ergibt sich - wie bereits in Kap. 11.3 festgestellt wurde - eine relativ geringere Temperaturabhängigkeit. Dies könnte auf den zunehmenden Einfluß der Formanisotropie mit dem temperaturunabhängigen Anteil $\chi_i \sim (N_a - N_b)^{1/4}$ zurückzuführen sein.

Mit abnehmendem Ti-Gehalt wird ein Peak bei tiefen Temperaturen beobachtet (Abb. 11.5 und 11.7). Für alle diese Zusammensetzungen sollte ein Nulldurchgang von K_1 existieren (Syono, 1965). Demnach kann gefolgert werden, daß die Suszeptibilität für Ti-ärmere Titanomagnetite in zunehmendem Maß durch die Kristallanisotropie mitbestimmt wird, während der Einfluß von inneren Spannungen abnimmt.

Eine Zunahme der Dominanz von inneren Spannungen kann für fallende Teilchengröße vermutet werden (der Peak bei tiefen Temperaturen wird für diese weniger markant). Auch bei Existenz einaxialer Spannungen erhöht sich - erwartungsgemäß - der Einfluß von Spannungen (Vorzugsrichtung der Magnetisierung durch σ_a mitbestimmt) auf die Suszeptibilität (auch hier wird der Peak schwächer ausgeprägt).

Vertraut man den von Träuble abgeleiteten Beziehungen, dann wären für TM60 SD- und MD-Charakter durch die Existenz oder Nicht-Existenz eines Peaks bei tiefen Temperaturen zu trennen. Es würde sich für TM60 unabhängig von der Teilchengröße eine bevorzugte Rolle von Drehprozessen ergeben, die durch innere Spannungen kontrolliert sind. Die Abhängigkeit von χ_i mit $\chi_i \sim |K_1|^{1/4}$ ist jedoch zu gering, um hier eine sichere Schlußfolgerung ziehen zu können. Die Aussage kann deshalb nur mit grossen Vorbehalten getroffen werden.

12. Ursachen der inneren Spannungen

12.1 Kristallisationsdruck

Bei der Kristallisation aus der Schmelze kommt es infolge Platzmangels zu einer - durch die irreguläre Kornform bedingten - inhomogenen Spannungsverteilung, wobei der Grad der Inhomogenität in komplizierter Weise von der Geometrie der Kristallitanordnung und der Kristallisationsfolge abhängt. Der Betrag des Kristallisationsdrucks ist schwer abschätzbar. In Hohlräumen eingeschlossenes Wasser bewirkt beim Gefrieren einen Druck von bis zu 200 MPa, bei der Salzabscheidung in Hohlräumen entstehen Spannungen von mehreren 10^7 Pa. Letzterer Wert dürfte auch für die Basalte als Abschätzung richtig liegen.

12.2 Tieftemperatur-Oxidation und Hauptman-Oxidation

Bei der Tieftemperatur-Oxidation wird wie auch bei der Hauptman-Oxidation (Leerstellenbildung während des Abkühlens bei der Entstehung der Spinelle: Hauptman, 1974) Fe^{2+} teilweise in Fe^{3+} umgewandelt. Der Oxidationsgrad z ist definiert durch:

$$(22) \quad z = (\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}) / \text{Fe}_{\text{vorher}}^{2+}$$

$$0 \leq z \leq 1$$

z ist also der Bruchteil der in Fe^{3+} umgewandelten Fe^{2+} -Ionen.

Der Oxidationsgrad innerhalb eines Kristallits ist inhomogen, er verringert sich von der Kornoberfläche zum Zentrum hin. Während die Leerstellenbildung bei der Hauptman-Oxidation bereits beim TRM-Erwerb vollzogen ist und das resultierende Spannungsfeld die erworbene TRM stabilisieren kann, bewirkt die nachträglich einsetzende Tieftemperatur-Oxidation einen destabilisierenden Prozess auf die Thermoremanenz.

Für die Schrumpfung der Gitterkonstanten a_0 bei der Hauptman-Oxidation wird vom Autor kein Wert angegeben, jedoch kann angenommen werden, daß sie derjenigen bei der Tieftemperatur-Oxidation entspricht. In diesem Fall gilt mit zunehmender

Oxidation nach Readman und O'Reilly (1972) und Moll (1980):

$$(23) \quad \Delta a_o/a_o \approx -0.01 z$$

Als Modell für die Abschätzung der durch die Tieftemperatur- oder die Hauptman-Oxidation bedingten inneren Spannungen betrachtet man ein kugelförmiges Teilchen mit dem Oxidationsgrad z einer inneren Kugel und $z + \Delta z$ einer äusseren Kugelschale (Abb.12.1). Durch die verschieden starke Gitterschrumpfung wird eine radiale Spannung σ_r verursacht. Dabei gilt:

$$(24) \quad \sigma_r = K \cdot (\Delta V/V) \approx K \cdot (3\Delta a_o/a_o)$$

$$\Delta V/V = [(a_o + \Delta a_o)^3 - a_o^3]/a_o^3 \approx 3\Delta a_o/a_o$$

K ist das Kompressionsmodul. Mit Gleichung (23) ergibt sich:

$$(25) \quad \sigma_r \approx K \cdot 0.03 \Delta z \quad (\text{Vorzeichen vernachlässigt})$$

K kann aus den kubischen Elastizitätskonstanten c_{11} , c_{12} und c_{44} berechnet werden. Die c_{ij} der Titanomagnetite wurden durch lineare Interpolation der Werte von Magnetit (Hearmon, 1956) und Ulvöspinell (Ishikawa und Syono, 1971) ermittelt (290 K). Dabei sind für Ulvöspinell lediglich c_{11} - c_{12} und c_{44} gemessen. Der Übergang zum isotropen Fall erfolgt durch:

$$(26) \quad c_{44} = (c_{11} - c_{12})/2 = G = [3K(1 - 2\mu)]/[2(1 + \mu)]$$

G ist das Schermodul und μ die Poisson'sche Zahl der Querkontraktion. Nimmt man μ mit 0.25 an, dann ergibt sich für TM60 $G = 0.62 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$ ($0.62 \cdot 10^{12} \text{ dyn/cm}^2$) und $K = 1.03 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$.

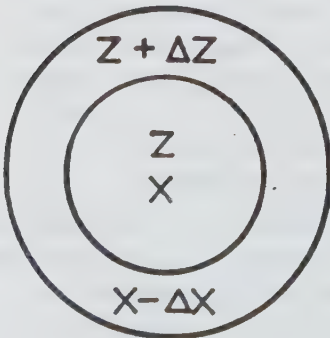


Abb.12.1 Kugelmodell für die Abschätzung der durch Gitterschrumpfung (Oxidation) bzw. Variationen im Kationengehalt bedingten inneren Spannungen. Innere Teilkugel mit Oxidationsgrad z bzw. Ti-Gehalt x und äussere Kugelschale mit $z + \Delta z$ bzw. $x - \Delta x$.

Eingesetzt in Gleichung (25) erhält man:

$$(27) \quad \sigma_r \{Pa, 10^{-5} bar\} \approx 3.1 \cdot 10^9 \Delta z$$

Für $\Delta z = 0.01$ erhält man $\sigma_r = 31$ MPa. Bereits sehr geringe Variationen des Oxidationsgrades rufen also beträchtliche innere Spannungen, welche die Domänenstrukturen erheblich beeinflussen. Grössere Variationen bewirken schließlich die häufig zu beobachtenden Schrumpfrisse (Abbau von Spannungen und Unterteilung des Korns). Die Inhomogenität der Oxidation führt zu einem gleichfalls inhomogenen Spannungsfeld.

12.3 Variationen im Kationengehalt

Analog zur Tieftemperatur-Oxidation verhält es sich auch mit Variationen im Kationengehalt. Stellvertretend für alle in Frage kommenden Kationen sei hier das Ti im reinen Titanomagnetit betrachtet. Nach Appel und Moll (1980) ist

$$(28) \quad \Delta a_o / a_o \approx +0.016 x$$

Aus der Gleichung (24) ergibt sich daraus für den Fall einer inneren Kugel mit Ti-Gehalt x und einer äusseren Kugelschale mit $x - \Delta x$ (Abb.12.1) eine radiale Spannung

$$(29) \quad \sigma_r \{Pa, 10^{-5} bar\} \approx 4.9 \cdot 10^9 \Delta x$$

Für $\Delta x = 0.01$ hat dies eine Spannung von 49 MPa zur Folge.

12.4 Magnetoelastische Energie

Die Kristallanisotropieenergie (pro Volumen) im frei deformierbaren Gitter ist gegeben durch:

$$(30) \quad E_K = (K_1^E + K_1') (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2)$$

$$(31) \quad K_1' = (9/4) [(c_{11} - c_{12}) \lambda_{100}^2 - 2c_{44} \lambda_{111}^2]$$

$K_1' \cdot f(\alpha_i)$ ist die magnetoelastische Energie, die aus der spontanen Gitterdeformation resultiert, wobei allerdings meist $K_1' \ll K_1^E$ ist. Als Kristallanisotropiekonstante wird in jedem Fall $K_1 = K_1^E + K_1'$ gemessen.

Bei der Abkühlung der Basalte unter die Curietemperatur der Titanomagnetite sind die Mineralphasen bereits auskristalli-

siert. Damit wird den ferrimagnetischen Teilchen die Möglichkeit zur freien Deformation genommen. Aufgrund der irregulären Kornform und der variablen Vorzugsrichtung der spontanen Magnetisierung entsteht ein inhomogenes Spannungsfeld. Die maximale magnetoelastische Energie kann anhand der Formeln (30) und (31) mit $f(\alpha_i)_{\max} = 1/3$ berechnet werden (Tabelle 3). Die Werte für λ_{100} und λ_{111} wurden von Syono (1965) übernommen, c_{ij} konnten durch Interpolation der Werte für Magnetit (Hearmon, 1956) und Ulvöspinell (Ishikawa und Syono, 1971) berechnet werden. Mit der Gleichsetzung

$$(32) \quad |E_{K1}| = (3/2)|\lambda_s \sigma_i|$$

errechnet sich daraus eine maximal mögliche innere Spannung aufgrund magnetoelastischer Effekte von

$$(33) \quad \sigma_i = |(c_{11} - c_{12})\lambda_{100}^2 - 2c_{44}\lambda_{111}^2|/2|\lambda_s|$$

Die resultierenden Spannungen von mehr als 10 MPa bei 290 K (Tabelle 3) reichen aus, um eine spürbare Beeinflussung der Domänenstrukturen Ti-reicher Titanomagnetite zu bewirken (vergleiche Kap. 10).

Ti-Gehalt x	0.00	0.04	0.10	0.18	0.30	0.56	0.68
$ E_K' \cdot 10^4$ in J/m ³	0.24	0.32	0.38	0.35	0.19	0.61	0.91
σ_i in MPa	13.6	14.1	14.2	9.2	4.8	11.0	15.7

Tabelle 3 Magnetoelastische Energie $|E_K'|$ und maximal mögliche innere Spannungen σ_i aufgrund magnetoelastischer Effekte bei Verhinderung der freien Deformation in Abhängigkeit vom Ti-Gehalt x (290 K).

12.5 Versetzungen

Das Spannungsfeld um eine Schraubenversetzung ist zylindersymmetrisch zur Versetzungslinie und besitzt nur eine radiale Komponente $\tilde{\sigma}_r$:

$$(34) \quad \tilde{\sigma}_r = (G \cdot b) / (2\pi r)$$

G ist das Schermodul und b der Burger's Vektor. Integriert man über einen Zylinder mit dem Durchmesser R, so ergibt sich:

$$(35) \quad \tilde{\sigma}_R = (G \cdot b) / (\pi R)$$

Mit $G = 0.62 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$ und $b \approx 3 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ (ungefährer Abstand der Sauerstoffionen im Spinellgitter) erhält man für TM60 als Maximalwert $\tilde{\sigma}_R \approx 120 \text{ MPa}$. R wurde dabei entsprechend dem halben kleinstmöglichen Korndurchmesser von SD-Teilchen ($\approx 0.1 \mu$ bei 290 K nach Butler und Banerjee, 1975) gewählt.

13. Modell der Domänenstrukturen Ti-reicher Titanomagnetite und die Beziehung zur Stabilität einer TRM in PSD-Teilchen

Am Ende der experimentellen Untersuchungen angekommen, stellt sich die Aufgabe, die Ergebnisse zu einem einheitlichen Bild zu verknüpfen und eine Modellvorstellung für die Bereichsstrukturen Ti-reicher Titanomagnetite zu formulieren, mit der insbesondere die hohe Stabilität der TRM in PSD-Teilchen erklärt werden kann. Die in Kap. 7 erörterten Theorien des PSD-Verhaltens sollen dabei mit einfließen, sofern sie mit dem neuen Modell verträglich sind.

Eine klassische Ausbildung von Bereichsstrukturen (Abb.8.1) ist in Ti-reichen Titanomagnetiten, vor allem in den natürlichen, bei 290 K nicht verwirklicht. Die Ursache liegt in der geringen Kristallanisotropie und der gleichzeitig hohen Magnetostriktion. Dadurch gewinnt der Einfluß von (inneren) Spannungen auf die Vorzugsrichtungen der spontanen Magnetisierung entscheidende Bedeutung. Die inneren Spannungen sind in Betrag und Richtung stark inhomogen und erzeugen ein entsprechend inhomogenes Anisotropiefeld.

Im Idealfall $|K_1| > 0$ und $\sigma = 0$ wird die Breite einer Blochwand $n \cdot a$ durch die minimale Energie aus der Summe der Austauschenergie E_A und der Kristallanisotropieenergie E_K bestimmt (bei Nichtberücksichtigung der Formanisotropie). Dabei ist n die Anzahl der Spinnomente senkrecht zur Wandebene und a deren "Abstand". Mit

$$(36) \quad E_A \sim 1/n$$

und
$$(37) \quad E_K \sim n$$

ergibt sich eine zunehmende Wanddicke mit steigendem K_1 (Abb.13.1). Wird $K_1 = 0$ (und $K_2 = 0$), dann sollte theoretisch keine Wandstruktur entstehen; vielmehr ist ein Spin-Curling (Abb.13.2) zu erwarten, das mit der Bitter-Methode allerdings nicht nachweisbar ist.

Eine genügend hohe Spannung zwingt der spontanen Magnetisierung eine - von der durch K_1 definierten Richtung - abweichende Orientierung auf. Bei $K_1 = 0$ wäre jede Richtung senkrecht zur Druckspannung eine bevorzugte Richtung (Formanisotropie wie-

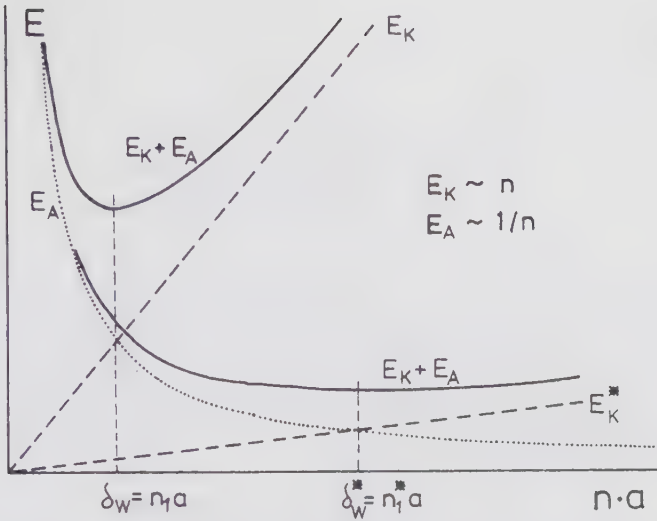


Abb.13.1 Austauschenergie E_A und Kristallanisotropieenergie E_K als Funktion der Anzahl der Spinmomente senkrecht zur Wand (innerhalb dieser). Die Wanddicke δ_W stellt sich entsprechend der minimalen Energie $E_A + E_K$ ein. Für $K^* < K$ wird $\delta_W^* > \delta_W$.

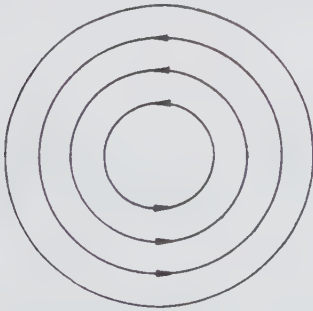


Abb.13.2 Spin-Curling. Die Spinmomente sind entsprechend den Pfeilen kreisförmig orientiert.

der vernachlässigt) der Spinmomente ($\lambda > 0$) und eine nur durch die Streufeldenergie und die Austauschenergie bestimmte Spinrotation (Abb.13.3) wird denkbar. Die Ausbildung einer Wand ist in diesem Fall aus energetischen Gründen nicht erforderlich.

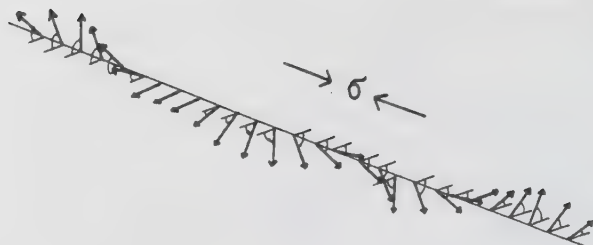


Abb.13.3 Mögliche Spinorientierungen bei $K_1 = 0$ und einaxialer Druckspannung σ .

Der Einfluß von kleinem K_1 verschwindet dagegen durchaus nicht bei $E_\sigma \gg E_K$, vielmehr führt er bei $\sigma \gg 0$ (homogene Vorzugsrichtung, das heißt σ ist richtungsmässig konstant) zur Wandbildung, da durch $|K_1| > 0$ nicht jede der in Abb.13.13 skizzierten Richtungen senkrecht zum Druck energetisch gleichermassen günstig ist und damit $E_K \neq 0$ wird.

Eine solche Wandbildung erfolgt natürlich nur, wenn σ über ein genügend grosses Volumen richtungsmässig konstant ist (konstante Vorzugsrichtung), so daß in diesem Bereich

$$(38) \quad E_M > E_M' + E_W$$

wird. E_M ist die Streufeldenergie ohne Wand, E_M' diejenige mit Wandstrukturen und E_W ist die Gesamtwandenergie. Der Abstand der Wände ergibt sich aus

$$(39) \quad E_M' + E_W = \min.$$

Aus den bisherigen Betrachtungen können die engmaschigen Spannungsstrukturen gut verstanden werden als Bereichsstrukturen von Volumenzonen mit gewisser magnetischer Selbstständigkeit innerhalb eines grösseren Korns (Trennung aufgrund innerer Spannungen).

Die feinen Unterstrukturen lassen sich als Streufelder sehr engräumiger Variationen der Richtung der spontanen Magnetisierung deuten.

Gekrümmte Wände dagegen sind Zeugen einer weiträumigen Variation der Vorzugsrichtung. Beide Effekte können überlagert sein.

Für die Existenz wandfreier Zonen fällt die Erklärung schwerer.

Ist die Bedingung (38) innerhalb eines Teilbereichs nirgendwo erfüllt oder liegt ein Spin-Curling vor, dann existieren innerhalb der gesamten Zone keine Wandstrukturen, obwohl $|K_1| > 0$ ist. Eine genügend hohe einaxiale Spannung führt zu einer geringeren Streuung der Vorzugsrichtung und gleichzeitig zur Bildung einer Domänenstruktur. Dies wird teilweise auch experimentell beobachtet. Sehr häufig führen aber auch grössere einaxiale Spannungen nicht zur Erzeugung einer Bereichsstruktur. Da gleichzeitig häufig signifikante 180° -Wandstrukturen ($\tilde{\sigma}_1$ klein) sich in die wandfreien Zonen hinein "verlieren", kann nicht angenommen werden, daß in diesen $\tilde{\sigma}_1 \gg \tilde{\sigma}_a$ ist. Eine plausible Erklärung wäre eine lokal verschwindende Kristallanisotropie, so daß die energetische Notwendigkeit der Wandbildung entfällt. Eine lokale Variation der Kristallanisotropie in Betrag und Richtung ist aufgrund der komplizierten Gitterstruktur der Titanomagnetite durchaus denkbar (Kationenverteilung).

Als vorläufiges und besonders für die stark verspannten natürlichen Titanomagnetite gültiges Fazit steht die Aussage, daß die inneren Spannungen für die Vorzugsrichtungen der spontanen Magnetisierung verantwortlich sind, während K_1 die Wandbildung bedingt.

In Abb.13.4 ist eine denkbare Spinverteilung an einem Modell, welches alle wesentlichen, bei Ti-reichen Titanomagnetiten beobachteten Elemente von Domänenstrukturen enthält, gezeichnet. Eine äussere einaxiale Spannung führt zur teilweisen Homogenisierung der Vorzugsrichtungen. Die Bereichsstrukturen in natürlichen Titanomagnetiten sind, wie man den Beispielen in Abb.8.6 entnimmt, weitaus komplizierter.

Abb.13.5 zeigt, wie man sich den Magnetisierungszustand Ti-reicher Titanomagnetite vorstellen kann. Die Grösse des gesamten Teilchens mit dem Durchmesser d sei so groß, daß nach theoretischen Überlegungen eine Domänenstruktur zu erwarten ist. Da die Vorzugsrichtungen der spontanen Magnetisierung durch innere Spannungen und nicht durch die Kristallanisotropie kontrolliert werden, und die inneren Spannungen in Richtung und Betrag inhomogen sind, ist eine einheitliche Ausbildung der Bereichsstrukturen über das ganze Korn nicht

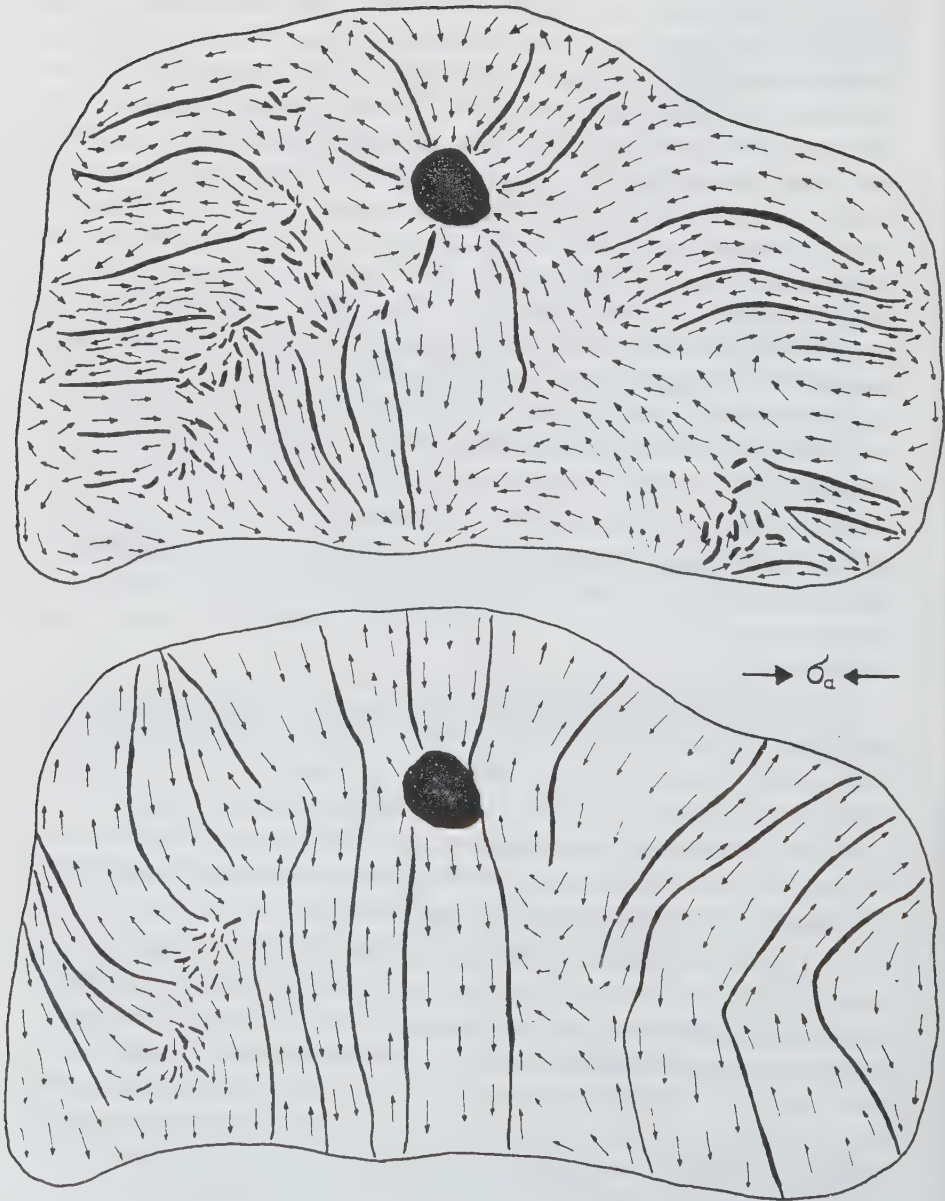


Abb.13.4 Modellbeispiel für die Spinverteilung eines Ti-reichen Titanomagnetitteilchens, das alle typischen, experimentell beobachteten Elemente von Domänenstrukturen enthält. Oben: $\sigma = 0$. Unten: $\sigma_a > 0$.

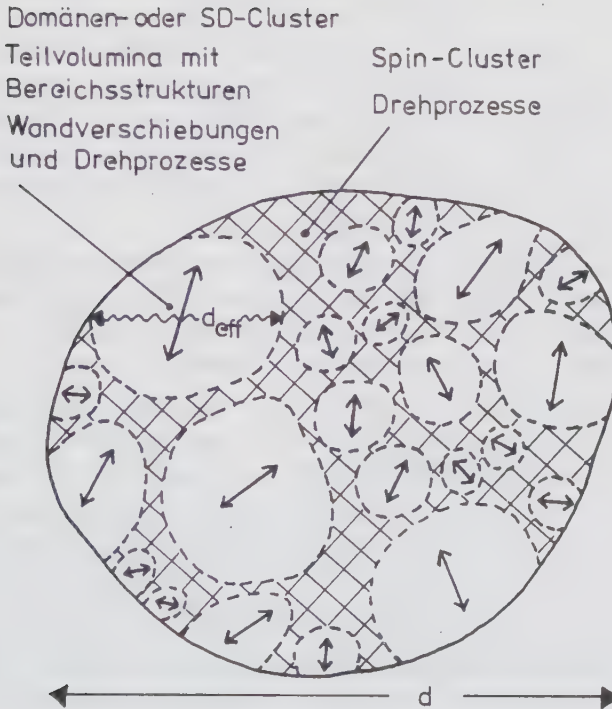


Abb.13.5 Modell des Magnetisierungszustandes eines Ti-reichen Titanomagnetitteilchens mit einem Korndurchmesser d deutlich oberhalb des SD-MD-Übergangs. Inhomogene innere Spannungen führen zu einer Aufspaltung in Domänen-, SD- und Spin-Cluster. Die Vorzugsrichtungen der Magnetisierung in den Clustern sind durch Doppelpfeile angedeutet (willkürlich).

möglich. Es erfolgt eine Unterteilung in mehrere Teilvolumina, innerhalb derer die magnetische Vorzugsrichtung annähernd als konstant betrachtet werden kann. Der Durchmesser solcher Teilvolumina sei d_{eff} . Innerhalb der Subzonen ist eine interne Domänenstruktur möglich, die sich entsprechend der Energie-minimierung nach Gleichung (39) einstellt. Die Zonen mit genügend homogener Vorzugsrichtung können andererseits auch so klein sein, daß sie im SD-Zustand verbleiben. Dies ist der

Fall, wenn Gleichung (38) nicht erfüllt ist. Die eben charakterisierten Subvolumina sollen von jetzt an als Domänen- bzw. SD-Cluster bezeichnet werden.

In den Zonen zwischen den Domänen- und SD-Cluster können aufgrund der starken Inhomogenität des Anisotropiefeldes keine Domänen ausgebildet werden. Daraus resultieren Spin-Cluster-Zonen mit einer Art Spin-Curling. Die Unterscheidung von Spin- und SD-Cluster ist nicht scharf möglich, ein fließender Übergang ist vorstellbar.

Während in den Domänen- und SD-Cluster-Zonen Wandverschiebungen neben Drehprozessen (MD- und SD-Charakter) möglich sind, können Magnetisierungsvorgänge in Spin-Cluster-Zonen ausschließlich durch Drehprozesse (SD-Charakter) ablaufen.

Im oberen Beispiel der Abb.8.6 beträgt der Abstand a der Domänenwände etwa 0.5μ bis 2μ . Mit der Beziehung (39) ergibt sich daraus für den effektiven Korndurchmesser eines Subvolumens unter der idealisierten Annahme, daß an den "Grenzen" der Subvolumina keine Umlenkung des magnetischen Flusses auftritt:

$$(40) \quad d_{\text{eff}} = (1.7 M_s^2 a^2) / [\gamma_w (1 + \pi M_s^2 / [K_1])]$$

Die spezifische Wandenergie ist nach Corner und Mason (1963) nur wenig druckabhängig ($\Delta \gamma_w / \gamma_w \approx 0.1$ für Druck 100 MPa). γ_w kann daher als konstant angenommen werden ($\approx 0.35 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2 \hat{=} 0.35 \text{ erg/cm}^2$ nach Appel, 1980). Mit $M_s \approx 180 \text{ kAm}^{-1}$ (180 Gauss) nach Akimoto et al. (1957) und $K_1 \approx -1.0 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$ ($-1.0 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^2$) nach Syono (1965) berechnet man für d_{eff} (alle Werte auf $x = 0.53$ bezogen)

$$2 \mu \leq d_{\text{eff}} \leq 31 \mu$$

Der Minimalwert von $d_{\text{eff}} = 2 \mu$ liegt nahe an der Grenze des SD-MD-Übergangs, deutlich kleinere Subzonen bilden keine Bereichsstrukturen mehr aus. Der Maximalwert von d_{eff} entspricht etwa der Grösse des gesamten Teilchens ($25 \mu \times 35 \mu$). Die errechneten Ergebnisse stellen also sinnvolle Grössen dar, die gut mit dem Modell in Einklang zu bringen sind.

Zwei wesentliche Fragen stellen sich aus der Modellvorstellung. Zum ersten ist dies das Problem der Unabhängigkeit der Sub-

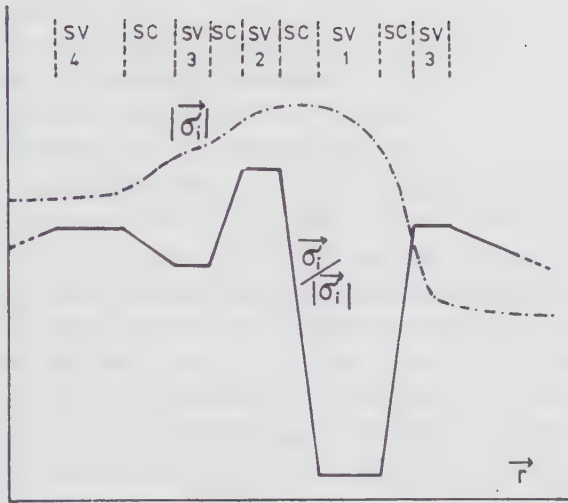


Abb.13.7 Willkürlich angenommene, schematisierte Spannungsverteilung der inneren Spannungen $\vec{\sigma}_i$ in Abhängigkeit einer beliebig gewählten Ortskoordinate $\vec{r}$. Aufgetragen ist der Einheitsvektor $\vec{\sigma}_i/|\vec{\sigma}_i|$ der Richtung von $\vec{\sigma}_i$ sowie der Betrag $|\vec{\sigma}_i|$ der inneren Spannungen. SV: Subvolumina mit Domänen- oder SD-Cluster, SC: Spin-Cluster. Der Grad der Unabhängigkeit der Subvolumina ist durch Zahlen 1 - 4 angedeutet (1: hoher Grad an Unabhängigkeit, 4: geringer Grad an Unabhängigkeit).

volumina bei Magnetisierungsprozessen. Die Frage, wie weit die Isolierung von der Umgebung gegen die Austauschwechselwirkung der Spinnomente möglich ist, muß hier offen gelassen werden. Die Unabhängigkeit der Domänen- und SD-Cluster ist aber sicherlich eine Funktion der räumlichen Variation der Vorzugsrichtung aufgrund von $\Delta(\vec{\sigma}_i/|\vec{\sigma}_i|)$ in der Übergangszone (Spin-Cluster-Zone) und des Betrags der inneren Spannungen $|\vec{\sigma}_i|$. In Abb.13.6 wird diese verdeutlicht. $\vec{\sigma}_i/|\vec{\sigma}_i|$ stellt die Richtung der inneren Spannung am Ort $\vec{r}$ dar und bestimmt somit die Vorzugsrichtung der Magnetisierung. Bereiche mit $\vec{\sigma}_i/|\vec{\sigma}_i| = \text{konst.}$ sind je nach Grösse Domänen- oder SD-Cluster-Zonen. Die Flankensteilheit von $\vec{\sigma}_i/|\vec{\sigma}_i|(r)$ sowie $\Delta(\vec{\sigma}_i/|\vec{\sigma}_i|)$ benachbarter Subvolumina bestimmen den Grad der Unabhängigkeit der Domänen- und SD-Cluster. Mit höherem Betrag von $|\vec{\sigma}_i|$

wird die Isolierung zusätzlich erhöht.

Ein weiteres Problem des Modells ist die Frage der magnetischen Abschirmung. Eine pauschale Magnetisierung M' von Submomenten führt zur Induzierung einer Magnetisierung der Umgebung. Dadurch wird makroskopisch nur noch $M'/(1+N\chi_1)$ gemessen. Aus den χ -T-Kurven für TM60 folgt für polykristallines Material χ_1 ($T = 20^\circ\text{C}$) $\approx 5\text{ m}^3\text{m}^{-3}$. Der daraus berechnete Abschirmungsfaktor $(1+N\chi_1)^{-1} \approx 3/8$ ($N = 1/3$) ist zu gross, um eine wirksame Abschirmung zu bewerkstelligen.

Die Korngrössenabhängigkeit der Intensität der TRM ist aus dem Modell nicht exakt abzuleiten, sie steht jedoch auch nicht im Widerspruch dazu. Wahrscheinlich nimmt die Inhomogenität des Anisotropiefeldes mit wachsender Teilchengrösse ab, so daß der Mittelwert für d_{eff} steigt.

Bei Drehprozessen gilt für die maximal mögliche Koerzitivkraft H_C :

$$(41) \quad H_C = 2|K_1|/M_S \quad \text{für } E_K \gg E_6 \quad (\text{Kittel, 1946})$$

$$(42) \quad H_C = 3|\lambda_s|6/M_S \quad \text{für } E_6 \gg E_K \quad (\text{Stoner und Wohlfarth, 1947})$$

Für TM60 ($|K_1| = 0.4 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$, $M_S = 140 \text{ kAm}^{-1}$, $\lambda_s = 128 \cdot 10^{-6}$) und $= 50 \text{ MPa}$ (500 bar) wird

$$H_C = 2|K_1|/M_S = 45.6 \text{ kAm}^{-1} \quad (570 \text{ Oe})$$

$$\text{und} \quad H_C = 3|\lambda_s|6/M_S = 112 \text{ kAm}^{-1} \quad (1400 \text{ Oe})$$

für $T = 290 \text{ K}$. Mit spannungskontrollierten Drehprozessen ist somit die hohe Stabilität der TRM erklärbar. Durch Barkhausen-Effekte können H_C -Werte von 100 kAm^{-1} (1.25 kOe) nicht erreicht werden. Man sollte deshalb darauf verzichten, MD-Prozesse für die Stabilität der TRM in PSD-Teilchen verantwortlich machen zu wollen. Für die Erklärung der stabilen TRM genügen die SD-Momente der SD-Cluster, der Spin-Cluster und auch der Domänenwände (Psarks). Die Psarks gewinnen im dargelegten Modell an Bedeutung, da die Unterteilung in Subvolumina eine deutliche Vergrösserung der gesamten Wandfläche bewirkt.

Eine zusätzliche Bestätigung der dargestellten Vorstellungen bringen die makroskopischen Messungen der Koerzitivkraft H_C in Abhängigkeit von der Temperatur von Hodych (1982, 1982b).

Er findet für TM60, aber auch für Magnetit, eine Proportionalität von H_C und λ_s und folgert daraus die Dominanz von λ bezüglich der Kontrolle von H_C . Aus der Tatsache, daß die Beziehung $H_C \sim \lambda_s$ auch für Magnetit gefunden wird, kann man vermuten, daß das beschriebene Domänenmodell - zumindest in abgeschwächter Form - auch für Magnetit zutrifft.

Ozima und Ozima (1965) berichten von Entmagnetisierungsversuchen, wobei eine stabile TRM bei tiefen Temperaturen nicht entmagnetisierbar ist. Da dies bei Dominanz von H_C durch K_1 aber der Fall sein müßte (Nulldurchgang von K_1 bei tiefen Temperaturen), muß die stabile TRM durch innere Spannungen kontrolliert sein.

Das in dieser Arbeit vorgestellte Modell kann als eine Weiterentwicklung der Ideen von Verhoogen (1959) und Ozima und Ozima (1965) angesehen werden, allerdings auf völlig neuer Basis, sowohl in der Ursache als auch in der Wirkung. Während die oben genannten Autoren eine Überprägung der klassischen Domänenstruktur mit SD-Momenten sehen, wird hier eine völlige Auflösung des klassischen Domänenstatus angenommen, wobei aus der Überprägung sogenannte Cluster-Zonen werden. Die von Radhakrishnamurthy et al. (1980, 1981, 1981) getroffenen Aussagen stimmen insofern mit dem Modell überein, daß unabhängig von der Teilchengröße ein SD-Charakter (allerdings auch ein MD-Verhalten) existiert.

Die magnetischen Verhältnisse im beschriebenen Modell können verglichen werden mit denen in kalt gepreßtem Pulver bei teilweiser Ausbildung von Brücken zwischen den Kristalliten (ohne Rekristallisation der Kristallite, so daß die magnetischen Vorzugsrichtungen dieser willkürlich zueinander orientiert bleiben).

14. Zusammenfassung

Durch qualitative und quantitative Untersuchungen der magnetischen Bereichsstrukturen synthetischer und natürlicher Titanomagnetite konnte eine neue Modellvorstellung der Domänenstrukturen gewonnen werden, die zumindest für Ti-reiche Titanomagnetite, vermutlich aber auch in abgeschwächtem Maß für reinen Magnetit, Gültigkeit besitzt.

Die Arbeiten wurden an gesinterten, polykristallinen Spinellen und daraus hergestellten Teilchenfraktionen in unmagnetischer Matrix sowie an natürlichen Titanomagnetiten zweier Basalte durchgeführt.

Ti-reiche Titanomagnetite zeigen eine anomale, komplizierte Ausbildung der Bereichsstrukturen mit häufigem Auftreten von Spannungsstrukturen aufgrund innerer Spannungen σ_i (Kap. 8). Insbesondere in natürlichen Erzkörnern ist der Einfluß innerer Spannungen von größter Bedeutung. Die Kristallanisotropie tritt dagegen in den Hintergrund. Da σ_i aufgrund der Herkunft (Kristallisationsdruck, Tieftemperatur- und Hauptman-Oxidation, Variationen im Kationgehalt, magnetoelastische Spannungen, Spannungszonen durch Versetzungen) stark inhomogen ist (Kap. 12), wird die Kompliziertheit der beobachteten Bereichsstrukturen verständlich.

Die hohe Spannungsempfindlichkeit Ti-reicher Titanomagnetite ist durch Abschätzung des Verhältnisses von Spannungsanisotropieenergie E_G und Kristallanisotropieenergie E_K ($\sim \lambda_s \sigma / K_1$) zu erwarten. Beobachtungen der Bereichsstrukturen unter einaxialen Druckspannungen bestätigen diese Erwartung (Kap. 10). Bereits Drucke von weniger als 10 MPa (100 bar) bewirken deutliche Veränderungen der Domänenstrukturen von synthetischen Ti-reichen Proben. Die starke Streuung des Betrags der inneren Spannungen kann nachgewiesen werden.

Messungen der Temperaturabhängigkeit der Anfangssuszeptibilität $X-T$ von synthetischen Titanomagnetiten (Kap. 11) ergeben eine zunehmende Kontrolle der Magnetisierungsprozesse durch innere Spannungen mit steigendem Ti-Gehalt. Für TM60 wird X vollständig durch innere Spannungen bestimmt. Mit fallender

Teilchengröße nimmt der Einfluß von σ_i scheinbar zu, dasselbe gilt bei Anwesenheit einer einaxialen Druckspannung. Die Frage, ob Drehprozesse oder Wandverschiebungen bezüglich χ dominieren, kann nicht beantwortet werden.

An isolierten synthetischen Teilchen mit höchstens unbedeutenden inneren Spannungen wurden Messungen der Flächenhysterese, sowie quantitative Versuche zum TRM-Erwerb und deren Wechselfeldentmagnetisierung durchgeführt (Kap. 9). Es zeigt sich, daß die Blockungen der Wandpositionen in solchen Teilchen nur sehr schwach sind (Koerzitivkräfte $< 1 \text{ kAm}^{-1} \hat{=} 12.5 \text{ Oe}$). Wandverschiebungen und Drehprozesse können nach experimentellen Beobachtungen schon bei kleinen äusseren Magnetfeldern (einige $\text{kAm}^{-1} \hat{=} 12.5 \text{ Oe}$) gleichzeitig ablaufen.

Die neue Modellvorstellung (Kap. 13) der Domänenausbildung in - zunächst - Ti-reichen Titanomagnetiten geht von einer Unterteilung der Erzkörner in Subvolumina aufgrund innerer Spannungen aus. Innerhalb solcher Zonen variiert σ_i richtungsmässig nur relativ wenig, und die Subvolumina verhalten sich magnetisch bis zu einem gewissen - durch das innere Spannungsfeld bestimmten - Grad wie isolierte Zonen, innerhalb derer es zur Entwicklung einer internen Domänenstruktur (Domänen-Cluster) kommen kann. Bei zu geringer effektiver Größe der Subvolumina ist auch ein reiner SD-Zustand denkbar (SD-Cluster). Zonen zwischen Domänen- und SD-Cluster sind gekennzeichnet durch stark inhomogene (aufgrund inhomogener innerer Spannungen) Anisotropiefelder mit daraus resultierender starker Variation in der Orientierung der Spinmomente. Eine Domänenstruktur fehlt hier.

Magnetisierungsprozesse sind generell durch Rotation der Spinmomente, aber auch durch Wandverschiebungen (in den Domänen-Cluster-Zonen) möglich. Die hohe Stabilität der TRM in PSD-Teilchen kann anhand der beschriebenen Vorstellung durch den SD-Charakter verstanden werden. Wandblockungen als verantwortlicher Faktor für stabile Remanenzen müssen zur Erklärung in diesem Modell nicht herangezogen werden, die MD-Prozesse sind dagegen bei viskosen Magnetisierungsprozessen von Bedeutung.

Anhang

Nach Niederschrift der Arbeit erhielt ich nachträglich das Ergebnis einer quantitativen Analyse der Titanomagnetite im Basalt von Triebendorf TR (Zentralbereich der Basaltsäulen). Die Analyse wurde mir freundlicherweise von Prof. Dr. Schult vermittelt und von Herrn Dipl.-Min. W. Bloch vom Mineralogischen Institut der Universität Erlangen durchgeführt. Die Analyse erfolgte mit einem mir nicht näher bekannten röntgenographischen Verfahren. Als Ergebnis der Messungen an drei verschiedenen Erzkörnern wurde mir mitgeteilt (Werte in Atomprozent):

Element	1.Korn	2.Korn	3.Korn
Mg	3.3	0.5	4.8
Al	1.9	0.4	2.0
Si	4.5	1.8	4.3
K	1.0	0.3	0.3
Ca	2.2	1.9	1.5
Ti	16.7	14.2	15.5
Mn	1.3	1.0	0.9
Fe	69.0	80.0	70.5

Das zweite Korn weicht im Fe-Gehalt und auch bei Mg, Al und Si stark von den beiden übrigen Körnern ab. Eine Zweiphasigkeit kann aber nach den durchgeführten Prüfverfahren (Erzmikroskopie, M_s -T-Kurve) nicht bestätigt werden. Als Erklärung bleibt ein Analysefehler oder die Möglichkeit, daß eine zweite, Fe-reichere Phase in Spuren enthalten ist. Aus der Analyse des zweiten und dritten Korns kann bei Vernachlässigung von Si, Ca und K eine durchschnittliche Zusammensetzung der Titanomagnetite im Basalt TR ermittelt werden. Man findet:



Legt man die Beziehungen für die Curietemperatur T_C in Abhängig-

keit vom Ti-, Al- und Mg-Gehalt nach Appel und Moll (1980) zugrunde, und nimmt man für Mn dieselbe Abhängigkeit wie für Mg an, dann ergibt sich theoretisch eine Curietemperatur von 176°C . Nach Moll (1980) bedeutet die Differenz von etwa 55°C zur gemessenen Curietemperatur (220°C) einen Oxidationsgrad von $z = 0.18$.

Literaturverzeichnis

- Akimoto, S.T., Katsura, T., Yoshida, M.: Magnetic properties of TiFe_2O_4 - Fe_3O_4 system and their change with oxidation, J. Geomagn. Geoelectr., 9: 165 - 178, 1957.
- Amar, H.: Magnetization mechanism and domain structure of multidomain particles, Phys. Rev., 11: 149 - 153, 1958.
- Appel, E., Moll, A.: Synthese von reinen und Aluminium- sowie Magnesium-dotierten Titanomagnetiten und Messungen charakteristischer Eigenschaften an diesem Material, Dipl.-Arbeit Teil I, Inst. Allg. Angew. Geophys. Univ. München, 1980.
- Appel, E.: Untersuchungen der Bereichsstrukturen von synthetischen, reinen und Aluminium sowie Magnesium enthaltenden Titanomagnetiten, Dipl.-Arbeit Teil II, Inst. Allg. Angew. Geophys. Univ. München, 1980.
- Banerjee, S.K.: On the origin of stable remanence in pseudo-single domain grains, J. Geomagn. Geoelectr., 29: 319 - 329, 1977.
- Becker, R., Kersten, M.: Die Magnetisierung von Nickeldraht unter starkem Zug, Z. Phys., 64: 660 - 681, 1930.
- Becker, J.J.: Reversal mechanism in copper-modified cobalt-rare-earths, IEEE Trans. Magn., 12: 965 - 967, 1976.
- Bleil, U.: Synthese von Mischkristallen der Titanomagnetit-Reihe und Untersuchungen ihrer für Probleme des Gesteins- und Paläomagnetismus wichtigen Kenngrößen, Diss. Nat. Fak. Univ. München, 1973.
- Bogdanov, A.A., Vlasov, A.Y.: On the effect of elastic stresses on the domain structure of magnetite, Izv. Earth Phys., 1: 42 - 46, 1966.
- Brown, W.F.: Micromagnetics, Interscience New York, pp. 143, 1963.
- Butler, R.F., Banerjee, S.K.: Theoretical single-domain grain-size range in magnetite and titanomagnetite, J. Geophys. Res., 80: 4049 - 4058, 1975.

- Carey, R., Isaac, E.D.: Magnetic domains and techniques for their observation, English Universities Press, pp. 167, 1966.
- Clark, D.A., Schmidt, P.W.: Theoretical analysis of thermomagnetic properties, low-temperature hysteresis and domain structure of titanomagnetites, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 30: 300 - 316, 1982.
- Corner, W.D., Mason, J.J.: The effect of stress on the domain structure of cube-textured silicon iron, *Proc. Phys. Soc.*, 81: 925 - 933, 1963.
- Darken, L.S., Gurry, R.W.: The system of iron-oxygen: I, The Wüstite-Field and related equilibria, *J. Am. Chem. Soc.*, 67: 1398 - 1412, 1945.
- Day, R.: TRM and its variation with grain size, *J. Geomagn. Geoelectr.*, 29: 233 - 265, 1977.
- Döring, W.: Mikromagnetismus, *Handbuch der Physik: Ferromagnetismus*, Springer Berlin, 341 - 437, 1966.
- Dunlop, D.J.: Magnetic behaviour near the single-domain threshold, *Science*, 176: 41 - 43, 1972.
- Dunlop, D.J.: Thermoremanent magnetization in submicroscopic magnetite, *J. Geophys. Res.*, 78: 7602 - 7613, 1973.
- Dunlop, D.J.: The Hunting of the 'Psark', *J. Geomagn. Geoelectr.*, 29: 293 - 318, 1977.
- Dunlop, D.J.: The rock magnetism of fine particles, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 26: 1 - 26, 1981.
- Halgedahl, S., Fuller, M.: Magnetic domain observation of nucleation processes in fine particles of intermediate titanomagnetite, *Nature*, 288: 70 - 72, 1980.
- Halgedahl, S., Fuller, M.: Magnetic domain observation of nucleation processes in natural pyrrhotite and titanomagnetite, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 30: 347, 1982.
- Haug, A.: Theoretische Festkörperphysik, Franz Deuticke Wien, pp. 505, 1964.

- Hauptman, Z.: High temperature oxidation, range of nonstoichiometry and curie point variation of cation deficient titanomagnetite $\text{Fe}_{2.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_{4+y}$, *Geophys. J.*, 38: 29 - 47, 1974.
- Hearmon, R.F.S.: The elastic constants of anisotropic materials, *Adv. Phys.*, 5: 323, 1956.
- Hodoch, J.P.: Magnetic hysteresis as a function of low temperature for deep-sea basalts containing large titanomagnetite grains - inference of domain state and controls of coercitivity, *Can. J. Earth Sci.*, 19: 144 - 152, 1982.
- Hodoch, J.P.: Magnetostrictive control of coercive force in multidomain magnetite, *Nature*, 298: 542 - 544, 1982 b.
- Ishikawa, Y., Syono, Y.: Giant magnetostriction due to Jahn-Teller distortion in Fe_2TiO_4 , *Phys. Rev. Lett.*, 26: 1335 - 1338, 1971.
- Kean, W.F., Day, R., Fuller, M., Schmidt, V.A.: The effect of uniaxial compression on the initial susceptibility of rocks as a function of grain size and composition of their constituent titanomagnetites, *J. Geophys. Res.*, 81: 861 - 872, 1976.
- Kersten, M.: Probleme der technischen Magnetisierungskurve, Hrsg. R. Becker, Springer Berlin, 42 - 72, 1938.
- Kersten, M.: Zur Theorie der Koerzitivkraft, *Z. Phys.*, 124: 714 - 741, 1948.
- Kittel, C.: Theory of the structure of ferromagnetic domains in films and small particles, *Phys. Rev.*, 70: 965 - 971, 1946.
- Kittel, C.: Physical theory of ferromagnetic domains, *Rev. Mod. Phys.*, 21: 541 - 583, 1949.
- Kneller, E.: Ferromagnetismus, Springer Berlin, pp. 792, 1962.
- Merrill, R.T.: The demagnetization field of multidomain grains, *Adv. Earth Planet. Sci.*, 1: 53 - 60, 1977.
- Merrill, R.T.: Toward a better theory of thermal remanent magnetization, *J. Geophys. Res.*, 86: 937 - 949, 1981.

- Moll,A.: Untersuchung der Tieftemperatur-Oxidation von synthetischen - z.T. mit Aluminium und Magnesium dotierten - Titanomagnetiten und Messung charakteristischer Eigenschaften der Oxidationsprodukte, Dipl.-Arbeit Teil II, Inst. Allg. Angew. Geophys. Univ. München, 1980.
- Néel,L.: Theorie du traînage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec applications aux terres cuites, Ann. Géophys., 5: 99 - 136, 1949.
- Ozima,M.,Ozima,M.: Origin of thermoremanent magnetization, J. Geophys. Res., 70: 1363 - 1369, 1965.
- Parry,L.G.: Magnetic properties of dispersed magnetite powders, Phil. Mag., 11: 303 - 312, 1965.
- Petersen,N.,Eisenach,P.,Bleil,U.: Low temperature alteration of magnetic minerals in ocean floor basalts, Maurice Ewing Series 2, Hrsg. M. Talwani, C.G. Harrison, D.E. Hayes, Am. Geophys. Union, Washington D.C., 169 - 209, 1979.
- Petersen,N.: mündliche Mitteilung.
- Rahman,A.A.,Duncan,A.D.,Parry,L.G.: Magnetization of multi-domain magnetite particles, Riv. Ital. Geofis., 22: 259 -
- Rahman,A.A.,Parry,L.G.: Self shielding of inclusions in titanomagnetite grains, Phys. Earth Planet. Inter., 11: 139 - 146, 1975.
- Radhakrishnamurthy,C.,Likhite,S.D.,Nagarajan,R.: Spin glass behaviour of $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$, J. Magn. Magn. Mater., 15 - 18: 195 - 196, 1980.
- Radhakrishnamurthy,C.,Likhite,S.D.,Deutsch,E.R.,Murthy,G.S.: A comparison of the magnetic properties of synthetic titanomagnetites and basalts, Phys. Earth Planet. Inter., 26: 37 - 46, 1981.
- Radhakrishnamurthy,C.,Likhite,S.D.,Deutsch,E.R.,Murthy,G.S.: On the complex magnetic behaviour of titanomagnetites, Phys. Earth Planet. Inter., 30: 281 - 290, 1982.

- Readman, P.W., O'Reilly, W.O.: Magnetic properties of oxidized (cation-deficient) titanomagnetites (Fe,Ti ,) $_3\text{O}_4$. J. Geomagn. Geoelectr., 24: 69 - 80, 1972.
- Roquet, J.: Sur les rémanences des oxydes de fer et leur intérêt en géomagnétisme, Ann. Geophys., 10: 226 - 247, 1954.
- Senanayake, W.E., McElhinny, M.W.: Hysteresis and susceptibility characteristics of magnetite and titanomagnetites: interpretation of results from basaltic rocks, Phys. Planet. Inter., 26: 47 - 55, 1981.
- Shive, P.N.: The effect of internal stress on the thermo-remanence of nickel, J. Geophys. Res., 74: 3781 - 3787, 1969.
- Soffel, H.C.: Stress dependence of the domain structure of natural magnetite, Z. Geophys., 32: 63 - 77, 1966.
- Soffel, H.C.: Die Bereichsstrukturen der Titanomagnetite in zwei tertiären Basalten und die Beziehung zu makroskopisch gemessenen Eigenschaften dieser Gesteine, Hab. Nat. Fak. Univ. München, 1968.
- Soffel, H.C.: Die Beobachtung von Weiss'schen Bezirken auf einem Titanomagnetitkorn mit einem Durchmesser von 10μ in einem Basalt, Z. Geophys., 34: 175 - 181, 1968 b.
- Soffel, H.C.: The influence of dislocation density and inclusions on the coercive force of multidomain titanomagnetites of the composition $0,65\text{Fe}_2\text{TiO}_4 - 0,35\text{Fe}_3\text{O}_4$ in basalts as deduced from domain structure observations, Z. Geophys., 36: 113 - 124, 1970.
- Soffel, H.C.: The single domain - multidomain transition in natural intermediate titanomagnetites, Z. Geophys., 37: 451 - 470, 1971.
- Soffel, H.C.: Domain structure of titanomagnetites and its variation with temperature, Adv. Earth Planet. Sci., 1: 45 - 52, 1977.

- Soffel, H.C., Appel, E.: Domain structure of small synthetic titanomagnetite particles and experiments with IRM and TRM, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 30: 348 - 355, 1982.
- Soffel, H.C., Deutsch, E.R., Appel, E., Eisenach, P., Petersen, N.: The domain structure of synthetic stoichiometric TM10 - TM75 and Al-, Mg-, Mn-, V-doped TM62 titanomagnetites, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 30: 336 - 346, 1982.
- Stacey, F.D.: The physical theory of rock magnetism, *Adv. Phys.*, 12: 45 - 133, 1963.
- Stacey, F.D., Johnston, J.S.: Theory of piezomagnetic effect in titanomagnetite-bearing rocks, *Pure Appl. Geophys.*, 97: 146 - 155, 1972.
- Stacey, F.D., Banerjee, S.K.: The physical principles of rock magnetism, Elsevier Amsterdam, pp. 195, 1974.
- Stephan, W.: Bitterstreifen auf Nickel, *Exp. Techn. Phys.*, 1: 1 - 13, 1955.
- Stoner, E.C., Wohlfarth, E.P.: Interpretation of high coercivity in ferromagnetic materials, *Nature*, 160: 650, 1947.
- Stoner, E.C., Wohlfarth, E.P.: A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys, *Phil. Trans.*, A240: 599 - 644, 1948.
- Strangway, D.W., Larson, E.E., Goldstein, M.: A possible cause of high magnetic stability in volcanic rocks, *J. Geophys. Res.*, 73: 3787 - 3795, 1968.
- Syono, Y.: Magnetocrystalline anisotropy and magnetostriction of Fe_3O_4 - Fe_2TiO_4 series with special application to rock magnetism, *Jap. J. Geophys.*, 4: 71 - 143, 1965.
- Taylor, R.W.: An experimentell study of the system $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ and its bearing on mineralogical problems, Thesis Pennsylvania State Univ., 1961.
- Träuble, H.: Moderne Probleme der Metallphysik, Bd. II, Hrsg. A. Seeger, Springer Heidelberg, 420 - 439, 1966.
- Verhoogen, J.: The origin of thermoremanent magnetization, *J. Geophys. Res.*, 64: 2441 - 2449, 1959.

Vlasko-Vlasov, V.K., Dedukh, L.M., Nikitenko, V.I.: Domain structure of monocrystals of Yttrium Iron Garnet, Zh. Eksp. Teor. Fiz., 71: 2291 - 2304, 1976.

Winhard, H.: Bestimmung der Art der Platznahme von Basalten mit Hilfe der Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität, Dipl.-Arbeit, Inst. Allg. Angew. Geophys. Univ. München, 1983.

Zinßer, H.: Induzierte und remanente, insbesondere thermoremanente Magnetisierung von Proben zweier Basaltvorkommen (Rauher Kulm Kulm und Parkstein) in Abhängigkeit von einaxialer Druckspannung, Dipl.-Arbeit, Inst. Allg. Angew. Geophys. Univ. München, 1970.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Allgemeine und Angewandte Geophysik der Ludwig-Maximilians-Universität München durchgeführt.

Meiner erster und besonders herzlicher Dank gilt meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. H.C. Soffel, der die Arbeit betreute und in vielen Gesprächen neue Anregungen vermittelte.

Dem Leiter des Instituts, Herrn Prof. Dr. G. Angenheister danke ich für die Bereitstellung eines Arbeitsplatzes.

Vielen Dank auch allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Gesteins- und Paläomagnetismus, die in vielfältiger Weise zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben.

Herrn Dipl.-Mineraloge W. Bloch vom Mineralogischen Institut der Universität Erlangen danke ich für die Analyse der Titanomagnetite einer Basaltprobe. Für die Vermittlung dieser Analyse möchte ich mich bei Prof. Dr. A. Schult bedanken.

Ein sehr herzliches Dankeschön gilt den Mitarbeitern der Institutswerkstatt, die durch perfekte Ausführung einer Reihe von speziellen Aufträgen maßgeblich zum Fortgang der Arbeit beigetragen haben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung.



Lebenslauf

Ich, Erwin Appel, wurde am 30. November 1953 als Sohn von Philipp Appel und Anna Appel, geb. Eger in Weißenhorn/Schwaben geboren.

Von 1960 bis 1964 besuchte ich die Volksschule in Weißenhorn.

1964 wechselte ich auf das Nikolaus-Kopernikus Gymnasium in Weißenhorn, wo ich im Juni 1973 die Reifeprüfung erfolgreich absolvierte.

Im SS 74 begann ich an der Universität Tübingen mit dem Studium der Geologie und legte im SS 77 die Diplom-Vorprüfung in diesem Fach ab. Gleichzeitig studierte ich mit Beginn des WS 75/76 in Tübingen Physik mit Studienrichtung Diplom.

Vom WS 77/78 bis zum WS 80/81 war ich an der Universität München im Fach Geophysik immatrikuliert. Im Februar 1981 schloß ich dieses Studium mit der Diplom-Hauptprüfung erfolgreich ab.

Seit Oktober 1981 bin ich im Rahmen eines Privatarbeitsvertrages mit Prof. Dr. H.C. Soffel als Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Allgemeine und Angewandte Geophysik der Universität München beschäftigt. Während dieser Zeit war es mir möglich, die vorliegende Arbeit anzufertigen.

